

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
PHYSIQUES APPLIQUÉES

PAR

Ngu Tung PHAM

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DANS LE TELLURURE D'ARGENT Ag_2Te
AUX HAUTES TEMPÉRATURES A L'ÉTAT SOLIDE ET A L'ÉTAT LIQUIDE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Janvier 1969, devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL

Président

J. TAVERNIER

Examineurs

M. RODOT

L. LABEYRIE

Invité

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
PHYSIQUES APPLIQUÉES

PAR

Ngu Tung PHAM

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DANS LE TELLURURE D'ARGENT Ag_2Te
AUX HAUTES TEMPÉRATURES A L'ÉTAT SOLIDE ET A L'ÉTAT LIQUIDE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Janvier 1969, devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL

Président

J. TAVERNIER

Examineurs

M. RODOT

L. LABEYRIE

Invité



Ce travail a été effectué au Service d'Electronique Physique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Je tiens à remercier Monsieur LABEYRIE, Chef des Services, et madame KOCH, Chef de Section, qui m'ont accueilli dans leurs laboratoires et qui m'ont accordé tous les moyens nécessaires pour entreprendre les expériences.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur FRIEDEL de bien vouloir présider le Jury de Thèse et de l'intérêt qu'il a porté à ce sujet de recherche.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur TAVERNIER pour ses précieux conseils et critiques.

Je suis très reconnaissant à Madame RODOT (C.N.R.S. Bellevue) qui m'a fourni des échantillons pour mes recherches, et à Monsieur RODOT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a toujours suivi mes travaux avec un intérêt bienveillant.

Je dois beaucoup à Monsieur VAN-DONG, Ingénieur au Service d'Electronique Physique de Saclay, qui m'a proposé ce sujet de Thèse, et qui m'a fait beaucoup profiter de ses expériences et de son sens de recherche dans le domaine des semiconducteurs.

Je remercie beaucoup Madame BELBEOCH du Département de Métallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay qui a bien voulu faire des expériences de diffraction des rayons X sur le tellure d'argent aux hautes températures.

Je remercie chaleureusement l'aide que m'a procuré M. LEMOING du service d'Electronique Physique de Saclay dans les réalisations de mes expériences.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552226_0033

ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LE TELLURURE D'ARGENT Ag_2Te AUX HAUTES TEMPERATURES A L'ETAT SOLIDE ET A L'ETAT LIQUIDE

INTRODUCTION

Depuis que IOFFE et REGEL⁽¹⁾ ont établi qu'un certain nombre de matériaux peuvent rester semiconducteurs à l'état liquide, un grand pas a été franchi dans le domaine de recherche sur les liquides. Pendant longtemps, l'état liquide est considéré comme voisin de l'état gazeux à cause des similitudes entre les propriétés thermodynamiques de ces deux phases. Cependant, des études récentes ont permis d'établir de nombreux points communs entre l'état liquide et l'état solide.

D'abord la densité et par conséquent, le volume spécifique varient relativement peu au point de fusion, ce qui montre que la distribution des atomes dans les liquides est à peu près la même que dans la phase solide. D'autre part, la chaleur spécifique est pratiquement la même pour de nombreux matériaux à l'état solide et à l'état liquide, ce qui indique que la fusion n'affecte pas les forces de liaisons interatomiques du cristal. Enfin, les expériences de diffraction des rayons X sur de nombreux liquides révèlent un certain ordre à courte distance semblable à celui qu'on observe dans les cristaux.

Ainsi, les liquides possèdent un réseau semblable au réseau cristallin, ce qui laisse à prévoir qu'il existe une structure de bandes dans la phase liquide comme dans les solides. D'après les études de REGEL et al., il est établi que les propriétés électroniques des semiconducteurs dépendent étroitement de l'ordre à courte distance qui est caractérisé par le nombre des plus proches voisins d'un atome dans le réseau cristallin. Certains matériaux semiconducteurs à l'état solide deviennent métalliques à l'état liquide, comme le Germanium, le Silicium. Pour tous ces matériaux, le nombre de coordinations croît très brutalement au point de fusion. Dans les composés comme les oxydes, les sulfures et certains tellures et sélénures, le nombre de coordination varie très peu et les propriétés telles que la conductivité électrique, le pouvoir thermoélectrique ont un comportement semiconducteur à l'état liquide.

Jusqu'à présent, la théorie des bandes dans les semiconducteurs solides repose sur la propriété de périodicité du réseau cristallin qui caractérise l'ordre à longue distance. Le comportement semiconducteur de certains liquides montre qu'il existe une structure de

bandes, bien que l'ordre à longue distance ait disparu. GUBANOV ⁽²⁾ a repris le problème des électrons dans les liquides en supposant que l'ordre à courte distance varie très peu et en considérant l'absence de l'ordre à longue distance comme une petite perturbation sur le mouvement électronique, et d'après ses calculs, la structure des bandes des solides peut être effectivement conservée au point de fusion dans ce cas particulier.

Cette théorie peut s'étendre au cas où l'ordre à courte distance varie fortement. On peut théoriquement étudier tous les liquides de la même manière que pour un cristal possédant un ordre à courte distance équivalent.

Il existe actuellement de nombreuses études sur les semiconducteurs liquides entreprises par différents laboratoires ⁽³⁾. La plupart de ces travaux concernent exclusivement l'état liquide et à notre connaissance, il n'existe guère d'études donnant une interprétation quantitative des phénomènes observés dans les liquides. Comme l'étude d'un matériau nouveau comporte de nombreux paramètres qui sont déjà assez difficiles à déterminer à l'état solide, et la phase liquide peut en introduire de nouveaux qui compliquent encore le travail d'analyse des résultats expérimentaux, l'étude d'un liquide ne peut être complète que si l'on fait des mesures d'un grand nombre de propriétés mécaniques, thermiques et électroniques simultanément, ce qui pose un grand problème pour l'équipement de recherche.

Nous nous proposons d'étudier les propriétés électriques d'un matériau semiconducteur, à la fois à l'état solide et à l'état liquide. Si le matériau se comporte comme un semiconducteur à l'état liquide, nous pouvons, en accord avec le critère de IOFFE supposer que l'ordre à courte distance varie très peu au point de fusion. Nous pouvons alors appliquer la théorie de GUBANOV pour étudier les phénomènes de transport dans la phase liquide en utilisant les propriétés des bandes qui ont été déterminées dans la phase solide.

Le but de notre travail est de savoir si la théorie des semiconducteurs solides est encore applicable pour un semiconducteur liquide. Pour cette raison, il nous faut choisir un matériau qui reste semiconducteur à l'état liquide et qui possède une structure de bandes bien déterminée à l'état solide.

D'après IOFFE et REGEL, les tellures des métaux légers peuvent rester semi-conducteurs à l'état liquide. En suivant leur indication, nous avons commencé par étudier le tellure de cuivre Cu_2Te .⁽⁴⁾ Effectivement, ce composé se comporte comme un semi-conducteur à l'état liquide et de plus, ses propriétés électriques sont bien conservées au point de fusion, ce qui répondrait parfaitement aux conditions imposées au matériau de notre étude. Cependant, la structure cristalline de Cu_2Te comporte un trop grand nombre de défauts lacunaires difficiles à éliminer, ce qui rend l'étude quantitative des propriétés intrinsèques du cristal très difficile, même à l'état solide.

Nous avons étudié ensuite les propriétés du tellure d'argent à l'état solide et à l'état liquide⁽⁵⁾. A l'état solide, le cristal Ag_2Te possède une structure assez bien définie et dépourvue de défauts, de telle sorte que l'étude quantitative de ses propriétés intrinsèques et extrinsèques soit possible. Cependant, les premiers résultats obtenus étaient fragmentaires et qualitatifs. Nous avons cherché plutôt d'après ces expériences à savoir si le tellure d'argent liquide se comportait comme un semiconducteur.

Dans le travail qui va être présenté, nous avons repris et développé l'étude détaillée des propriétés de transport du tellure d'argent solide et liquide en mettant en oeuvre les mesures de l'effet Hall sur une série d'échantillons dont la composition atomique en Te varie entre 32,8% et 33,8%.

Le travail est divisé en cinq parties. Dans le chapitre I, nous exposons rapidement les principes fondamentaux de la physique des semi-conducteurs solides et liquides. Le chapitre II concerne la description du dispositif expérimental et les techniques de mesures. Dans le chapitre III, nous présentons d'abord tous les résultats expérimentaux, et ensuite la méthode de détermination des paramètres de transport dans la phase solide. Le chapitre IV sera consacré à l'étude des propriétés de la phase liquide. Dans le chapitre V, nous réunissons tous les résultats obtenus de l'analyse afin d'en discuter la validité et l'interprétation.

CHAPITRE I

LES PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA PHYSIQUE DES SEMICONDUCTEURS

1.1 - Le domaine des semiconducteurs

Par définition, le terme "Semiconducteur" désigne les matériaux dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants. A la température ambiante, la conductivité électrique des métaux est de l'ordre de 10^4 à 10^9 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ tandis que celle des isolants est comprise entre 10^{-22} et 10^{-10} . Les matériaux semiconducteurs possèdent donc une conductivité électronique comprise entre 10^{-9} et 10^3 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dans cet intervalle, on peut distinguer les matériaux qui possèdent une conductivité exclusivement ionique et qui sont plus proches des isolants que des métaux, et les vrais semiconducteurs avec une conductivité électronique prédominante. Ce sont les derniers qui sont les plus intéressants, parce que la connaissance de leurs propriétés donne lieu à de nombreuses applications pratiques.

En dehors de la conductivité électrique, un semiconducteur se distingue d'un métal par son plus grand pouvoir thermoélectrique et par une concentration de porteurs libres relativement plus faible. Le pouvoir thermoélectrique des métaux est de l'ordre d'une dizaine de microvolts par degré et celui des semiconducteurs peut atteindre plusieurs millivolts par degré. La concentration des porteurs de charge dans un semiconducteur varie entre 10^{12} à 10^{21} par cm^3 suivant des matériaux, dans les métaux, elle est de l'ordre de 10^{22} par cm^3 . On peut également citer d'autres effets caractéristiques des semiconducteurs dont les plus intéressants sont les effets redresseur et photovoltaïque qui sont exploités industriellement sous forme de transistors ou de cellules photoélectriques.

L'étude d'un matériau semiconducteur porte donc un double intérêt, à la fois sur le plan de recherche fondamentale et celui des recherches appliquées.

Au point de vue théorique, la physique des semiconducteurs se développe rapidement depuis que la théorie des bandes réussit à expliquer quantitativement de nombreuses propriétés électroniques, notamment dans le Germanium et le Silicium. Cette théorie s'applique également avec une bonne approximation dans d'autres cas et son succès ne peut plus être mis en doute, de telle sorte que nous pouvons l'utiliser pour interpréter nos résultats expérimentaux moyennant quelques justifications.

Il existe actuellement de très bons livres écrits sur la physique des semiconducteurs⁽⁶⁾. Sans entrer dans les détails, nous allons rappeler ici les principaux résultats théoriques et nous nous bornons à décrire le côté physique des phénomènes observés dans les semiconducteurs.

1.2 - La structure des bandes des semiconducteurs

D'après la théorie des bandes, le spectre d'énergie des électrons dans un semiconducteur très purifié se compose de deux bandes séparées par un petit intervalle appelé la bande interdite. Dans la bande de conduction presque vide, seuls les niveaux inférieurs sont occupés par les électrons. Dans la bande de valence presque pleine, les niveaux supérieurs sont occupés par des trous chargés positivement. Ce sont les principaux porteurs de charge responsables de la plupart des propriétés électriques du cristal.

L'origine des bandes peut s'expliquer d'une manière très simple sans avoir recours aux calculs détaillés de la mécanique quantique. Nous savons qu'un atome isolé est composé d'un noyau chargé positivement autour duquel gravitent un ou plusieurs électrons. Les énergies des électrons forment une suite discrète, et chaque état ne peut être occupé que par un seul électron. Dans un solide, chaque atome est lié à ses plus proches voisins par des forces de liaisons qui varient d'un type de cristal à l'autre. Ces liaisons mettent en jeu un ou plusieurs électrons de chaque atome dans la conductivité électrique de l'ensemble. Il est impossible d'identifier les électrons d'un atome en particulier. On doit donc considérer le cristal comme une molécule géante formée de N atomes identiques.

D'après la mécanique quantique, l'interaction mutuelle de N atomes identiques engendre une dégénérescence de chaque niveau de l'atome isolé en N niveaux très serrés de telle sorte que chaque niveau distinct d'un atome isolé devient pratiquement une bande continue pouvant contenir $2N$ électrons. Le nombre 2 vient du fait que chaque état d'énergie peut contenir deux électrons de spins opposés. Le remplissage des bandes permises dépend ainsi de la nature des liaisons interatomiques. L'influence des liaisons interatomiques sur les propriétés des semiconducteurs a été étudiée d'après un modèle cristallo-chimique par SUCHET⁽⁷⁾ qui réussit à établir une relation semi-empirique entre l'ionicté de ces liaisons et la largeur de la bande interdite.

Dans un semiconducteur isotrope, les porteurs de charge se déplacent presque comme des particules libres. Leur énergie peut être mise sous la forme :

$$E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_n^* \quad (1)$$

où k est le vecteur d'onde de l'électron, m_n^* sa masse effective.

Les électrons obéissent à la statistique de Fermi. La probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron est :

$$f_e = \frac{1}{1 + \exp (E - E_F) / kT} \quad (2)$$

où E_F est le niveau de Fermi, ou le potentiel chimique du cristal.

Si le cristal n'est pas dégénéré, on a :

$$E - E_F \gg kT \quad (3)$$

La fonction de distribution (2) peut être assimilée à la distribution classique de Boltzmann :

$$f_e = \exp - (E - E_F) / kT \quad (2')$$

Dans ce cas, la concentration des électrons libres est de la forme :

$$n = N_c \exp - (E_c - E_F) / kT \quad (4)$$

$$\text{où } N_c = \frac{2 (2 \pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad (5)$$

E_c est l'énergie minimum de la bande de conduction.

En considérant les trous comme une absence d'électrons, la fonction de distribution des trous peut s'écrire :

$$f_t = 1 - f_e = \frac{1}{1 + \exp (E_F - E) / kT} \quad (6)$$

On peut remarquer que (6) est identique à (1) si l'on change le signe des énergies. Le calcul de la concentration des trous donne donc une forme analogue à (4) :

$$p = N_v \exp - (E_F - E_v) / kT \quad (7)$$

$$N_v = \frac{2 (2 \pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad (8)$$

E_v est l'énergie maximum de la bande de valence.

Si les bandes ne sont pas isotropes, la masse effective n'est plus un scalaire mais les formules précédentes restent valables à condition de remplacer m^* par "une masse effective de densité d'états" qui est une certaine moyenne des diverses composantes du tenseur m^* .

Si le gap d'énergie E_g séparant la bande de conduction de la bande de valence est assez faible, ces deux bandes peuvent interagir. Dans ce cas, les masses effectives de densité d'états sont fortement abaissées et varient avec les concentrations ⁽⁸⁾.

Dans le cas de bandes standard fortement dégénérées, les concentrations des porteurs libres doivent être calculées d'après la fonction de distribution de Fermi.

La concentration des électrons devient :

$$n = N_c J_{1/2}(y) \quad (9)$$

où

$$J_{1/2}(y) = \frac{\int_0^y x^i dx}{1 + \exp(x-y)} \quad (10)$$

$$y = (E_F - E_c) / kT \quad (11)$$

Celle des trous est :

$$p = N_v J_{1/2}(-y - E_g^*) \quad (12)$$

$$\text{où } E_g^* = (E_c - E_v) / kT \quad (13)$$

D'après ces formules, les principaux paramètres des bandes d'un semiconducteur sont E_g et les masses effectives de densité d'états m_n^* et m_p^* . Nous verrons qu'il est possible de déterminer tous ces paramètres en étudiant le coefficient de Hall, la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique du cristal.

1.3 - Les défauts dans les semiconducteurs

Les défauts jouent un rôle très important dans les propriétés des semiconducteurs. Ce sont, par définition, des imperfections qui perturbent la régularité du réseau. Ils peuvent donc agir, soit sur la mobilité des porteurs de charge, soit sur leurs concentrations. Dans cette section, nous nous proposons de décrire les principaux défauts ponctuels qui interviennent dans la répartition des charges dans nos échantillons.

Dans un composé binaire, on peut introduire des défauts dits "stoichiométriques" en ajoutant un excès d'atomes d'un des constituants. Les atomes en excès occupent soit des positions normales, soit des positions interstitielles dans le réseau. En général, les atomes métalliques de caractère électropositif ont tendance à occuper les positions inters-

ticielles, et les atomes du métalloïde de caractère électronégatif, les positions normales. Dans ce cas, un excès d'atomes métalliques crée des défauts interstitiels, et un excès d'atomes de métalloïde correspondant à un manque d'atomes métalliques, crée donc des lacunes métalliques.

Les défauts interstitiels métalliques peuvent s'ioniser en perdant un ou plusieurs électrons. Ils se comportent donc comme des centres donneurs. Par contre, une lacune métallique a tendance à capturer un ou plusieurs électrons pour combler le départ de l'atome métallique. Les lacunes sont donc des défauts accepteurs. Par l'introduction des excès d'atomes métalliques ou métalloïdes, on peut donc modifier la concentration des électrons dans les semiconducteurs.

L'agitation thermique peut créer également des lacunes et des interstitiels dans un cristal. Ce sont les défauts dits "intrinsèques".

Les défauts de Shottky sont formés par la migration des atomes à la surface du cristal. Le processus de formation de ce type de défauts s'écrit :

$$2V_S + M_M + X_X = M_S + X_S + V_M + V_X \quad (14)$$

où V_S : site vacant de surface

M_X, X_X : atomes M et atomes X occupant les positions normales

M_S, X_S : atomes M et X occupant les sites de surface

V_M, V_X : lacunes M et X.

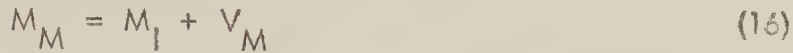
D'après la loi d'action de masse, on a à peu près :

$$[V_M] \cdot [V_X] = K_S(T) = C_S \exp - W_S / kT \quad (15)$$

où $[V_M]$ et $[V_X]$ sont respectivement les concentrations des lacunes M et X créées par l'agitation thermique suivant le processus de Schottky, et W_S est l'énergie de dissociation de Schottky.

L'agitation thermique peut également déplacer des atomes du réseau dans les positions interstitielles. Ce sont les défauts de Frenkel. Comme seuls les atomes métalliques peuvent occuper des positions interstitielles, les défauts de Frenkel sont donc des paires de lacune-interstitiels métalliques.

Les défauts de Frenkel sont formés d'après la réaction :



$$[M_I] \cdot [V_M] = C_F \exp - W_F / kT \quad (17)$$

Puisque :

$$[M_I] = [V_M] \quad (18)$$

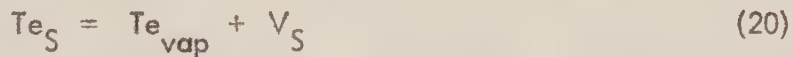
D'où :

$$[M_I] = C'_F \exp - W_F / 2kT \quad (19)$$

où C'_F est une constante et W_F est l'énergie de dissociation de Frenkel.

D'après Vink (Cours Enrico Fermi, 1963), tous ces défauts sont en équilibre thermodynamique et les concentrations des défauts et leur ionisation dépendent de la température et de la pression partielle d'un des composants.

Dans le tellure d'argent, c'est le tellure qui est le plus volatil. L'évaporation du tellure se fait d'après la réaction :



où Te_S est un atome de tellure émigré à la surface suivant la réaction de Schottky (14).

L'évaporation partielle entraîne donc une perte de tellure dans les échantillons.

1.4 - Etude des défauts de structure dans Ag_2Te .

D'après ce qui précède, les défauts de structure dans Ag_2Te sont essentiellement des intersticiels et des lacunes d'argent. Comme l'atome d'argent est très électropositif, il peut s'ioniser en donnant un électron. Les intersticiels d'argent sont donc des défauts donneurs. En revanche, les lacunes tendent à en capter. Ce sont des défauts accepteurs.

Considérons d'abord le cas des défauts donneurs. Soient N_d et E_d leur concentration totale et leur énergie d'ionisation. D'après la statistique de Fermi, la concentration

des défauts donneurs ionisés est :

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 2 \exp (E_F - E_d) / kT} \quad (21)$$

Le facteur 2 provient du fait qu'un niveau E_d peut être occupé par deux électrons de spin opposés.

D'après le principe de neutralité de charge :

$$n = p + N_d^+ \quad (22)$$

Comme

$$n \cdot p = n_i^2 = N_c N_v \exp - E_g / kT \quad (23)$$

(22) peut donc s'écrire :

$$n (1 - n_i^2 / n^2) = N_d^+ \quad (22')$$

Nous verrons que les mesures du coefficient de Hall donnent n . Si l'on connaît la structure des bandes du cristal, n_i^2 est bien déterminé. On peut donc calculer N_d^+ pour toutes les températures.

L'ionisation progressive des défauts donneurs fait rapprocher E_F de E_d . D'après (21), N_d^+ devient constante quand $E_F = E_d$ et la valeur maximum de N_d^+ permet de déduire N_d .

(21) peut encore s'écrire :

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + n/n_d} \quad (21')$$

où n_d est une concentration fictive :

$$n_d = (1/2) N_c \exp - (E_g - E_d) / kT \quad (24)$$

On peut calculer n_d et porter $\text{Log}(n_d T^{-3/2})$ en fonction de $\frac{1}{T}$. D'après (24), on doit obtenir une ligne droite dont la pente est égale à $(E_d - E_g)/k$. On peut voir que cette méthode permet de déterminer la concentration des défauts donneurs et leur énergie d'ionisation E_d si l'on connaît la structure des bandes du cristal.

Cette méthode est également valable pour les défauts accepteurs (Lacunes). Nous verrons au chapitre III les détails des calculs pour le cas où les deux types de défauts sont présents.

1.5 - Les principaux phénomènes de transport dans un semiconducteur.

A. Conductivité électrique

Supposons que le courant électrique est conduit par les électrons seulement. En présence d'un champ électrique E , la densité de courant est de la forme :

$$J = \sigma_n \cdot E \quad (\text{Loi d'Ohm}) \quad (25)$$

où σ_n est la conductivité électrique du cristal :

$$\sigma_n = n \cdot e \cdot \mu_n \quad (26)$$

n étant la concentration des électrons et μ_n leur mobilité.

Dans un cristal parfait, les électrons sont accélérés uniformément par le champ E . Leur mobilité peut donc devenir très grande. Cependant, dans un cristal réel, il existe toujours des imperfections qui interagissent avec les électrons et réduisent leur mobilité. Il existe donc un libre parcours moyen ou la distance moyenne sur laquelle les électrons se déplacent sans rencontrer d'obstacle :

$$L = \bar{v} \cdot \bar{\tau} \quad (27)$$

où $\bar{v}$ est la vitesse moyenne et $\bar{\tau}$ le temps de relaxation moyen des électrons.

La mobilité électronique est liée au temps de relaxation par la relation :

$$\mu_n = e \cdot \bar{\tau} / m_n^* \quad (28)$$

En général, dans les cristaux assez purs, les électrons sont essentiellement

diffusés par les vibrations thermiques des atomes du réseau (ou phonons). L'interaction entre les électrons et les phonons peut se faire suivant les lois :

$$\frac{\hbar^2 K'^2}{2m_n^*} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m_n^*} \mp \hbar w_Q \quad (29)$$

$$K' = K \mp Q \quad (30)$$

où K et K' sont les vecteurs d'onde de l'électron avant et après la collision, w_Q la fréquence angulaire du phonon, Q son vecteur d'onde.

Si l'électron est diffusé par les phonons acoustiques, leur mobilité est de la forme :

$$\mu_{ac} = C_1 \cdot m_n^{*-5/2} \cdot T^{-3/2} \quad (31)$$

où C_1 est constant.

S'ils sont diffusés par les phonons optiques, leur mobilité est de la forme :

$$\mu_{op} = C_2 \cdot m_n^{*-3/2} \cdot T^{-1/2} \quad (32)$$

Dans le cas de diffusion mixte, la mobilité des électrons suit la loi :

$$1/\mu_n = 1/\mu_{ac} + 1/\mu_{op} \quad (33)$$

On peut voir que le mécanisme dominant correspond à une mobilité la plus faible. D'après (27) et (28), le mécanisme de diffusion dominant est celui qui donne un libre parcours moyen le plus faible.

B. L'effet Hall.

Sur une plaquette rectangulaire parcourue par un courant I_x dans le sens de la longueur, appliquons un champ magnétique B_z , il se produit un champ électrique transverse E_y tel que :

$$E_y = R_H \cdot B_z \cdot J_x \quad (34)$$

où J_x est la densité de courant, et R_H une constante appelée le coefficient de Hall.

Si l'on suppose que les électrons possèdent une même vitesse v_x , la force de Lorentz qui agit sur ces électrons est :

$$F_y = e \cdot v_x \cdot B_z \quad (35)$$

Les trajectoires des électrons sont déviées d'un angle assez faible φ , appelé l'angle de Hall :

$$\varphi = E_y / E_x = e \cdot B_z \cdot \bar{\tau} / m_n^* \quad (36)$$

D'où :

$$E_y = (e \cdot \bar{\tau} / m_n^*) \cdot E_x \cdot B_z \quad (37)$$

Or, on a vu précédemment :

$$\sigma_n = n \cdot e \cdot \mu_n = n \cdot e^2 \cdot \bar{\tau} / m_n^* \quad (38)$$

et

$$J_x = \sigma_n \cdot E_x$$

D'où :

$$E_y = (1/n \cdot e) \cdot B_z \cdot J_x \quad (39)$$

En comparant (39) avec (34), le coefficient de Hall est donc :

$$R_H = 1/n \cdot e \quad (40)$$

D'après la théorie de transport, la forme exacte de R_H est :

$$R_H = \lambda / n \cdot e \quad (40')$$

où λ est une constante qui est liée au mécanisme de relaxation des électrons dans le cristal. Pour simplifier les calculs, nous prenons $\lambda = 1$. De toute

façon, ce choix ne modifie pas beaucoup les résultats de l'étude des propriétés des bandes.

C. L'effet thermoélectrique.

Entre deux points d'un conducteur portés respectivement aux températures T_1 et T_2 , il existe une tension V proportionnelle à $T_1 - T_2$

$$V = \mathcal{L} \cdot (T_1 - T_2)$$

Le coefficient $\mathcal{L}$ est appelé le pouvoir thermoélectrique du conducteur.

L'effet thermoélectrique peut être expliqué d'une façon très simple. Considérons un semiconducteur dont les extrémités sont en contact avec deux électrodes métalliques. A l'équilibre, le niveau de Fermi doit être le même dans les deux matériaux en contact. Si l'on fait passer un courant, les électrons peuvent passer d'une électrode à l'autre en franchissant successivement les contacts. Au premier passage, les électrons doivent sauter une barrière de potentiel $E_c - E_F$, E_c étant l'énergie de la bande de conduction. Seuls les électrons ayant une énergie suffisante peuvent passer. A l'autre contact, ces électrons restituent la même énergie en passant du semiconducteur au métal. Il se produit donc une absorption ou un dégagement de chaleur dans les contacts au passage du courant électrique. C'est l'effet Peltier découvert peu après l'effet thermoélectrique. La quantité de chaleur dégagée par seconde est proportionnelle à l'intensité de courant. Le facteur de proportionnalité, ou coefficient de Peltier est donc approximativement :

$$\pi = \frac{1}{e} (E_c - E_F) \quad (42)$$

Le coefficient de Peltier est relié au pouvoir thermoélectrique par la relation :

$$\pi = \mathcal{L} \cdot T \quad (43)$$

d'où :

$$\mathcal{L} = - (E_c - E_F) / e.T \quad (44)$$

Les calculs rigoureux donnent :

$$\mathcal{L}_n = (-k/e) \left(A + \frac{E_c - E_F}{kT} \right) \quad (44')$$

où A est une constante.

Le terme $A.kT$ représente l'énergie cinétique moyenne des électrons dans le semiconducteur. A est donc lié aux mécanismes de relaxation des électrons. D'après la théorie de transport, A est égal à 2 si les électrons sont diffusés par les phonons acoustiques, et à 3 s'ils sont diffusés par les phonons optiques.

Dans le cas où les trous sont majoritaires, les expressions de la conductivité électrique, du coefficient de Hall et du pouvoir thermoélectrique deviennent :

$$R_p = 1/p.e \quad (45)$$

$$\sigma_p = p.e.\mu_p \quad (46)$$

$$\mathcal{L}_p = (k/e) \left(\frac{E_F - E_v}{kT} + A \right) \quad (47)$$

où p est la concentration des trous, μ_p leur mobilité.

Dans le cas de conductivité ambipolaire, les expressions précédentes deviennent :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \quad (48)$$

$$R = -\frac{1}{e} \frac{nb^2 - p}{(nb + p)^2} \quad (49)$$

$$\mathcal{L} = \frac{\mathcal{L}_n \sigma_n + \mathcal{L}_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (50)$$

$$\text{où } b = \mu_n / \mu_p$$

1.6 - Modèle d'un semiconducteur liquide

D'après les études de diffraction des rayons X, les liquides possèdent une structure d'ordre à courte distance analogue à celle des solides. Cependant, il existe une certaine distorsion de réseau qui élargit les raies de diffraction, ce qui montre que l'ordre à courte distance est plus ou moins changé à la fusion.

Nous allons nous borner au cas où cette variation est faible, et montrer que la fusion n'affecte pas beaucoup la structure des bandes et les mécanismes de relaxation dans le cristal.

A. Mécanisme de fusion

D'après GUBANOV ⁽²⁾, les atomes dans un liquide ont un mouvement désordonné analogue au mouvement Brownien. En tenant compte de ce mouvement et de la variation de l'ordre à courte distance, le déplacement d'un atome de rang n sur une chaîne linéaire est de la forme :

$$\sqrt{y^2} = \epsilon \cdot a \cdot n^{1/2} \quad (51)$$

où ϵ représente la variation de l'ordre à courte distance et a la distance interatomique. Si :

$$n > \frac{1}{\epsilon^2} \quad (52)$$

Ce déplacement est supérieur à la distance interatomique, cet atome empiète donc sur l'atome voisin. Une petite variation de l'ordre à courte distance peut donc provoquer une perturbation au réseau.

La fusion dissocie le cristal en de multiples petits cristalloïdes, ou des petites zones quasi-cristallines où l'ordre à courte distance est à peu près le même que dans le cristal solide. Ce modèle est assez conforme aux résultats des analyses des raies de diffraction sur les liquides.

La dissociation du cristal crée des lignes de dislocations où les atomes peuvent venir se fixer. Ce mécanisme engendre donc un accroissement du nombre des lacunes dans le liquide, ce qui explique d'une part la variation de volume à la fusion, et d'autre part, la faible viscosité du liquide.

B. Changement de la structure des bandes à la fusion

Nous avons vu que les bandes d'énergie dans un semiconducteur sont les conséquences de la dégénérescence des niveaux discrets d'un atome isolé. Les paramètres des bandes dépendent donc fortement des positions relatives entre les atomes du réseau. Comme la fusion déforme plus ou moins le réseau du cristal, ces paramètres peuvent changer à l'état liquide.

D'après GUBANOV⁽²⁾, le réseau se déforme de deux manières différentes :

- D'une part, la dilatation normale déforme uniformément le réseau sans perturber l'ordre à courte distance. Dans ce cas, la largeur de la bande interdite ou le gap E_g varie d'une quantité :

$$\Delta_1 E_g = \frac{a \delta}{3} \frac{\partial E_g}{\partial a} \quad (53)$$

où δ représente la variation relative de volume du cristal au point de fusion.

- D'autre part, le réseau peut se déformer de façon désordonnée. Dans ce cas, le gap E_g varie d'une quantité :

$$\Delta_2 E_g = \frac{1}{2} \epsilon^2 \left(a^2 \frac{\partial^2 E_g}{\partial a^2} + 6 \gamma \frac{\partial^2 E_g}{\partial u_{ij}^2} \right) \quad (54)$$

où ϵ représente la petite variation de l'ordre à courte distance, u_{ij} sont les éléments du tenseur de déformation, et γ est de l'ordre de l'unité.

La masse effective peut varier de :

$$\Delta \left(\frac{1}{m^*} \right) = \frac{a \delta}{3} \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{1}{m^*} \right) + \frac{1}{2} \epsilon^2 \left[a^2 \frac{\partial^2}{\partial a^2} \left(\frac{1}{m^*} \right) + 6 \gamma \frac{\partial^2}{\partial u_{ij}^2} \left(\frac{1}{m^*} \right) \right] \quad (55)$$

Ainsi, au point de fusion, E_g et m_n^* peuvent varier et leur variation dépend des quantités :

$$\frac{\partial E_g}{\partial a}, \frac{\partial^2 E_g}{\partial a^2}, \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{1}{m_n^*} \right), \frac{\partial^2}{\partial a^2} \left(\frac{1}{m_n^*} \right), \frac{\partial^2 E_g}{\partial u_{ij}^2}, \frac{\partial^2}{\partial u_{ij}^2} \left(\frac{1}{m_n^*} \right)$$

Ces coefficients peuvent être déterminés expérimentalement par les études des propriétés de transport sous les pressions uniformes, ou par les expériences de déformation par cisaillement.

Si ϵ est suffisamment faible, la structure des bandes est à peu près conservée à la fusion. Ce fait a été vérifié expérimentalement sur les composés Tl_2S , Cu_2Se , Bi_2O_3 , V_2O_5 etc... (2)

C. Mobilité des électrons dans un semiconducteur liquide

D'après GUBANOV (2), la fusion peut changer la mobilité des électrons de deux manières suivantes :

- D'une part, la fusion détruit l'ordre à longue distance du réseau. Ce type de perturbation donne un libre parcours moyen L_l :

$$L_l \approx \frac{a}{\epsilon^2} \left(\frac{m_o}{m_n^*} \right)^2 \quad (56)$$

où a est le paramètre du réseau, ϵ la variation de l'ordre à courte distance, m_o est la masse fondamentale de l'électron, m_n^* sa masse effective.

- D'autre part, le mouvement du réseau liquide "amortit" en quelque sorte les collisions entre les électrons et les phonons, de sorte que la quantité de mouvement n'est plus conservée :

$$K \pm Q - K' = Q' \quad (57)$$

où K et K' sont les vecteurs d'onde de l'électron avant et après la collision, Q le vecteur d'onde du phonon émis ou absorbé par le choc, Q' représente le phonon absorbé par le réseau.

Cette réaction ne peut se produire que dans les liquides. Soit L_{liq} le libre

parcours moyen des électrons diffusés par ce type de perturbation.

D'après GUBANOV, le rapport entre L_{liq} et L_{sol} qui est le libre parcours moyen des électrons diffusés par les phonons normalement comme dans les solides est de la forme :

$$\left(\frac{L_{liq}}{L_{sol}} \right)_{ac} \approx \frac{2}{(aK)^2}. \quad (58)$$

$$\left(\frac{L_{liq}}{L_{sol}} \right)_{op} \approx \frac{180}{(aK)^2}. \quad (59)$$

Pour les semiconducteurs, le terme (aK) est en général inférieur à l'unité.

D'après ces formules, si ϵ est assez faible, L_1 peut être très grand. Dans ce cas, L_{sol} est bien le libre parcours moyen le plus faible, ce qui montre que la fusion ne change pas beaucoup la mobilité des électrons.

Nous avons ainsi montré que la fusion n'affecte pas beaucoup la structure des bandes et la mobilité des électrons dans le cas où l'ordre à courte distance est conservé. Dans ce cas, le cristal reste semiconducteur à l'état liquide. Inversement, si un cristal conserve sa nature semiconductrice à l'état liquide, on peut supposer que l'ordre à courte distance n'est pas beaucoup changé à la fusion. Ce raisonnement va nous permettre de supposer que la structure des bandes et les mobilités des porteurs sont les mêmes dans le tellure d'argent à l'état solide et à l'état liquide.

D. Conductivité ionique dans les liquides.

D'après FRENKEL⁽¹⁴⁾, les ions peuvent se déplacer et conduire le courant électrique. Sous l'action de l'agitation thermique, chaque ion peut franchir une certaine barrière de potentiel W et sauter dans une position voisine de distance d . On peut définir un temps de relaxation moyen entre deux sauts tel que :

$$t = t_0 \exp W/kT \quad (60)$$

La vitesse de déplacement est donc :

$$v = d/t = (d / t_0) \exp - W/kT \quad (61)$$

D'après la théorie cinétique des gaz, le coefficient de diffusion de l'ion est :

$$D = \frac{1}{6} v \cdot d \quad (61)$$

d'où :

$$D = \frac{d^2}{6 t_0} \exp - W/kT \quad (62)$$

D'après la relation d'Einstein :

$$\mu_1 = e \cdot D/kT \quad (64)$$

μ_1 étant la mobilité de l'ion.

D'où :

$$\mu_1 = \frac{e \cdot d^2}{6 t_0 kT} \exp \frac{-W}{kT} \quad (65)$$

La mobilité ionique est liée au coefficient de viscosité par la relation :

$$\mu_1 = \frac{1}{6 \pi r \eta} \quad (66)$$

r étant le rayon de l'ion, η le coefficient de viscosité.

Dans les liquides, la viscosité est faible, la mobilité ionique peut donc être très importante.

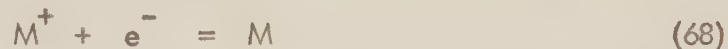
La conductivité ionique est de la forme :

$$\sigma_1 = N_1 \cdot e \cdot \mu_1 \quad (67)$$

où N_1 est la concentration des ions libres.

Nous avons vu précédemment que les atomes métalliques se déplacent beaucoup plus facilement que ceux du métalloïde. Les ions libres qui conduisent le courant électrique sont donc des interstitiels métalliques ionisés. On peut donc évaluer approximativement le pouvoir thermoélectrique des ions en considérant le mécanisme du courant ionique.

Considérons un contact entre un semiconducteur et un métal. Quand un ion M^+ arrive au contact, il se produit un échange de charge entre le semiconducteur et le métal. Le courant passe quand un électron du métal saute dans le semiconducteur. La neutralité des charges donne :



L'électron occupe donc le niveau d'énergie d'ionisation de l'atome métallique interstitiel. Cette énergie n'est autre que E_d , car les interstitiels métalliques sont des défauts donneurs (cf. 1.4). Pour passer du métal au semiconducteur, cet électron doit franchir une barrière de potentiel égale à $E_d - E_F$, où E_F est le niveau de Fermi qui est le même dans les deux matériaux. Ce mécanisme peut créer un pouvoir thermoélectrique de la forme :

$$\mathcal{L}_I = (k/e) \left(\frac{E_d - E_F}{kT} \right) \quad (69)$$

On peut remarquer que cette formule est à peu près de la même forme que (44') qui donne le pouvoir thermoélectrique dû aux électrons.

Cette formule pourrait être trouvée directement en considérant que le courant ionique est équivalent à un courant inverse d'électrons. Il suffit alors de changer dans l'expression (44') E_c en E_d . Comme les ions se déplacent par sauts, leur énergie cinétique est faible, on peut donc faire $A = 0$, car ce terme représente un transfert de l'énergie cinétique des particules d'une région chaude à une région froide.

E. Propriétés de transport d'un semiconducteur liquide.

Nous avons montré que les propriétés de transport d'un semiconducteur liquide peuvent dépendre de trois types de porteurs : les électrons, les trous et les ions.

Dans ce cas, la conductivité électrique totale est de la forme :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_I \quad (70)$$

où

$$\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p$$

$$\sigma_n = n.e.\mu_n$$

$$\sigma_p = p.e.\mu_p$$

$$\sigma_I = N_I^+.e.\mu_I$$

n étant la concentration des électrons, μ_n leur mobilité, p : concentration des trous, μ_p leur mobilité,
 N_I^+ : concentration des ions libres, μ_I leur mobilité.

Le pouvoir thermoélectrique total est :

$$\alpha = \frac{\sigma_e \alpha_e + \sigma_I \alpha_I}{\sigma_e + \sigma_I} \quad (71)$$

où

$$\sigma_e = \frac{\sigma_n \alpha_n + \sigma_p \alpha_p}{\sigma_n + \sigma_p}$$

$$\alpha_n = - \frac{k}{e} \left(A + \frac{E_c - E_F}{kT} \right)$$

$$\alpha_p = \frac{k}{e} \left(A + \frac{E_F - E_v}{kT} \right)$$

$$\alpha_I = \frac{k}{e} \frac{E_d - E_F}{kT}$$

Enfin, le coefficient de Hall total est :

$$R = \frac{R_e \sigma_e^2 + R_I \sigma_I^2}{(\sigma_e + \sigma_I)^2} \quad (72)$$

où

$$R_e = -\frac{1}{e} \frac{b^2 n - p}{(bn + p)^2}$$

$$R_I = \frac{1}{N_I^+ e} \quad (73)$$

D'après ces expressions, l'étude des propriétés de transport d'un semiconducteur liquide est relativement complexe. Cependant, si les propriétés intrinsèques du cristal telles que les paramètres des bandes et les mobilités des électrons et des trous ne changent pas à la fusion, il est possible d'étudier les propriétés d'un semiconducteur liquide en faisant des mesures à l'état solide et à l'état liquide.

Pour cette raison, nous nous proposons d'étudier les propriétés de transport du tellure d'argent aux hautes températures à l'état solide et à l'état liquide. L'étude de la phase solide nous permettra de déterminer la structure des bandes du tellure d'argent qui nous servira dans l'étude de la phase liquide.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DES PROPRIETES DE TRANSPORT AUX HAUTES TEMPERATURES ET A L'ETAT LIQUIDE

1 - Mesure de l'effet Hall

Les mesures effectuées aux très hautes températures et à l'état liquide posent de nombreux problèmes technologiques en ce qui concerne le choix des matériaux utilisés pour réaliser les portes échantillons et les électrodes qui sont au contact avec l'échantillon.

La cellule qui contient l'échantillon doit être étanche et rester rigide aux très hautes températures. Les électrodes ne doivent pas réagir avec le liquide pour éviter la contamination. Pour réaliser leurs expériences, BUSCH et TIECHE utilisent des cellules de quartz scellées avec des électrodes en tungstène. Ces cellules présentent un grand inconvénient pour le remplissage, surtout pour les liquides possédant une grande viscosité comme le cas du tellure d'argent. La même difficulté se présente lorsqu'on veut récupérer la cellule pour une seconde expérience. De plus, ces cellules sont relativement fragiles et ne peuvent pas servir à mesurer l'effet Hall dans un très large domaine de température comprenant l'état solide et l'état liquide.

Il nous fallait donc créer un nouveau dispositif à la fois simple et robuste, capable de servir à de nombreuses expériences successives, car nous pensons qu'il est nécessaire de répéter les mêmes conditions de mesure pour tous les échantillons afin de réduire les erreurs systématiques.

La cellule de mesure de l'effet Hall est décrite dans la figure 1. Elle est composée d'un noyau de forme tronc-cônique poussé au fond d'une pièce femelle de même forme. Le noyau est découpé longitudinalement en deux parties dont l'une présente une cavité transversale de largeur 2 mm et de profondeur 3 mm. dans laquelle est logé l'échantillon.

Les électrodes de tension sont coincées entre l'échantillon et la paroi interne de l'enveloppe. Aux hautes températures, la dilatation des électrodes assure les contacts avec l'échantillon. Les électrodes de courant sont verticales et parallèles à l'axe de la cellule. Les contacts de ces électrodes avec l'échantillon sont assurés par des tiges de tungstène actionnées à distance par un système de rappel élastique.

Le matériau qui sert à réaliser la cellule de mesure est une lave artificielle qui se prête très bien à un usinage précis une fois recuite à 650 °C. Après avoir reçu la forme définitive, la cellule est portée progressivement à 1200 °C. A cette température, la lave se durcit et devient aussi résistante que la céramique. Les électrodes sont en graphite nucléaire, taillées sous forme de mines de diamètre 1 mm.

Le montage du dispositif expérimental est décrit dans la figure n° 2. Il comprend essentiellement une bobine magnétique dont l'ouverture a 4 cm de diamètre. Cette bobine est réalisée par nous-mêmes avec des tubes de cuivre soudés bout à bout. Elle comprend 20 couches de 50 cm de longueur. Chaque couche est refroidie individuellement par un courant d'eau interne.

La cellule de mesure est placée dans un tube de silice, au milieu d'un four bobiné avec du fil de résistance R.N.C. Le four est isolé thermiquement par un rembourrage de poudre de kaolin. Les sorties des électrodes sont assurées par des tiges de tungstène coulissant dans un système de guidage qui les maintient toujours verticales et parallèles. Les contacts sont assurés par les forces de rappel des élastiques disposés en haut du dispositif.

Les mesures sont effectuées sous un courant d'argon pour éviter l'oxydation.

Le schéma électrique de mesure de l'effet Hall est représenté dans la figure n° 3.

Le courant continu qui traverse l'échantillon est fourni par une alimentation stabilisée à 10^{-4} . Un relais inverseur synchronisé avec l'appareil enregistreur permet d'inverser le courant toutes les 6 secondes.

La tension de Hall est détectée par un amplificateur sélectif P.A.R. modèle H.R.8.

La bobine magnétique est alimentée par une tension 110 volts à 50 Hz stabilisée à 10^{-3} . Le champ magnétique est réglé à 500 gauss efficaces pour toutes les expériences.

Le principe de détection du signal de Hall est basé sur la détection par synchronisation de phase. Le signal est d'abord préalablement amplifié par un amplificateur sélectif à plusieurs étages avant d'être envoyé dans un mélangeur avec un signal de référence de même fréquence et de phase cohérente avec la sienne. Comme on peut voir sur le schéma électrique, ce signal de référence est prélevé de l'alimentation même de la bobine magnétique. A la sortie du mélangeur, on recueille deux composantes dont l'une a la fréquence zéro. Cette composante sera filtrée par un puissant filtre passe-bas qui élimine toutes les autres fréquences parasites avant d'être envoyée dans un amplificateur de tension continue. Le résultat peut être lu directement sur un voltmètre calibré, ou envoyé sur un enregistreur (voir schéma).

Cette méthode permet en principe de mesurer des signaux de l'ordre de 10^{-9} volts. Mais à cause des fluctuations thermiques qui rendent l'effet Hall instable à haute température, il est difficile d'atteindre ces limites.

2 - Mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique

La cellule de mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique est décrite dans la figure n° 4. Elle est semblable à celle qui sert à la mesure de l'effet Hall. L'échantillon est logé dans une cavité cylindrique creusée dans l'axe de la cellule. Toutes les électrodes sont disposées latéralement entre l'échantillon et la paroi interne de l'enveloppe. La distance entre les électrodes de courant est 2 cm et celle qui sépare les deux électrodes de tension est 0,5 cm. Le diamètre de l'échantillon est 0,3 cm.

L'ensemble du dispositif expérimental est représenté dans la figure n° 5. Le porte échantillon est placé dans un tube de silice vertical qu'on fait balayer par un courant d'argon. Le four utilisé est à filament de platine dont la température peut être réglée à la vitesse de 300 °C à l'heure par un système d'horlogerie. Les thermocouples utilisés sont

en platine-platine rhodié à 10%. Ils servent à mesurer à la fois les températures et les tensions thermoélectriques.

Le schéma électrique de mesure est représenté par la figure n° 6. Le courant de l'échantillon est alternativement établi et coupé par un relais synchronisé avec l'enregistreur. Ce dispositif permet d'éliminer l'effet Peltier dans les mesures.

3 - Techniques des mesures

Le champ magnétique de la bobine est mesuré par une sonde constituée par une bobine plate de 100 spires et de diamètre 3,6 cm. Cette sonde permet de déterminer que le champ magnétique est uniforme à moins de 1% sur une longueur de 10 cm au milieu de la bobine. La valeur du champ magnétique efficace est contrôlé ensuite par comparaison avec les résultats de mesure de l'effet Hall sur le même échantillon par la méthode classique avec un champ magnétique continu étalonné. Les valeurs obtenues par les deux méthodes coïncident à 1% près.

Parmi les bruits parasites qui risquent de perturber les mesures de l'effet Hall, le plus important provient de l'effet d'induction magnétique sur les fils de connexions faisant une boucle par rapport aux lignes de champ. Cet effet peut être éliminé en inversant le courant de l'échantillon. Cependant, il risque tout de même de saturer l'entrée de l'amplificateur sélectif, c'est pour cette raison que nous avons monté une anti-boucle qui permet de réduire le signal d'entrée, et d'augmenter la sensibilité de l'amplificateur. Avec cet appareillage, il nous est possible de lire des tensions faibles jusqu'à 10^{-8} volt.

Le signe de l'effet Hall est déterminé par comparaison avec un cristal de Pb Te de type N.

A l'état solide, les mesures du coefficient de Hall sont contrôlés par comparaison avec ceux qui sont obtenus sur le même échantillon par la méthode classique avec un champ magnétique continu. Les écarts entre ces mesures sont de l'ordre de 3%, ce qui est du même ordre de grandeur que la reproductivité des mesures.

Les mesures du coefficient de Hall à l'état liquide par la méthode classique à champ et courant continus posent de grandes difficultés à cause des fluctuations thermiques

qui créent des tensions parasites beaucoup plus importantes que la tension de Hall. La méthode du champ magnétique alternatif permet d'éliminer ces tensions parasites et donne des résultats reproductibles de 10 à 20% près. Nous avons effectué un grand nombre de mesures sur chaque composition, et nous avons pris les valeurs moyennes des résultats pour tracer les courbes expérimentales.

Les mesures de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique posent un peu moins de problèmes techniques. Au début, nous avons utilisé des thermocouples de chromel-alumel pour mesurer les températures. Nous avons vite constaté que ces thermocouples changent de propriétés quand ils sont mis en contact avec le graphite trop longtemps aux hautes températures, ce qui donne des résultats très dispersés pour les mesures du pouvoir thermoélectrique. Nous avons essayé ensuite les thermocouples de platine-platine rhodié à 10% qui sont beaucoup plus stables. Les mesures de $\mathcal{L}$ et de ρ sont assez reproductibles si elles sont effectuées soit en équilibre, soit avec T légèrement croissante. Quand la température décroît, les électrodes de graphite se rétractent, et peuvent cesser le contact avec l'échantillon. Dans la pratique, nous faisons varier légèrement la température du four avec un dispositif d'horlogerie qui règle l'accroissement de T à 300 °C/heure.

Enfin, nous avons également contrôlé l'étanchéité de nos cellules de mesure. Grâce à leur forme tronconique, ces cellules sont très étanches aux liquides. Cependant, le tellure d'argent pourrait se décomposer aux hautes températures en produisant une tension de vapeur de tellure. Il s'agit de limiter les pertes de cette vapeur pour que la composition de l'échantillon soit bien définie dans chaque expérience. Comme les propriétés thermoélectriques du tellure d'argent sont très sensibles avec la composition, leur variation permet de détecter les pertes en vapeur dues à la mauvaise étanchéité des cellules de mesure.

D'après nos mesures du pouvoir thermoélectrique pendant une très longue durée, nous n'avons enregistré des variations sensibles qu'après au moins 24 heures sur des échantillons très dopés de tellure, tandis que les échantillons intrinsèques ou dopés d'argent sont très stables. Ces résultats nous montrent que les cellules de mesure sont suffisamment

étanches pour assurer la validité de nos mesures pendant la durée de nos expériences.

4 - Préparation et contrôles des échantillons

Le matériau de notre étude est un composé Ag_2Te dont la composition stoechiométrique est voisine de 33,3% en atomes de tellure. D'après les études cristallographiques⁽⁹⁾, le tellure d'argent a une structure c-f-c aux hautes températures à partir de 150 °C. Le domaine de Ag_2Te pur est très étroit, ce qui montre que les défauts stoechiométriques ne sont solubles qu'en très faible quantité.

Les propriétés électroniques du tellure d'argent aux hautes températures sont très peu étudiées. Les seules études connues sont limitées à 300 °C⁽¹⁰⁾. D'après leurs auteurs, la conductivité électrique de Ag_2Te a un caractère électronique prédominant, et la bande interdite déterminée à 200 °C est de l'ordre de 0,20 eV.

Au début de notre étude, le Laboratoire de Physique du Solide et du Magnétisme (C.N.R.S. Bellevue) nous a fourni du tellure d'argent sous formes de lingots de compositions atomiques en tellure 32,8%, 33,3% et 33,8%. Comme les propriétés de transport de Ag_2Te sont extrêmement sensibles avec la composition, nous avons ensuite essayé de fabriquer nous-mêmes des échantillons de compositions très voisines comprises entre 32,8% et 33,8% en atomes de tellure.

Nous avons utilisé de la poudre d'argent et du tellure de pureté 99,999%. Le mélange est d'abord fondu dans un tube de graphite sous une atmosphère d'argon. Après la première fusion, on vérifie par pesée que les pertes en masse du mélange sont très faibles et sont du même ordre de grandeur que les erreurs des pesées, c'est à dire de quelques milligrammes sur 10 grammes de mélange. On réduit ensuite le lingot en poudre très fine pour le rendre homogène. Cette poudre sera fondue dans les moules en graphite pour donner des échantillons sous leurs formes finales. On obtient ainsi des échantillons soit en plaquettes de dimensions 15.3.2 mm³ pour les mesures de l'effet Hall, soit des cylindres de diamètre 3 mm et de longueur 3 cm pour les mesures du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique.

A cause de la faible quantité du mélange, la composition atomique de chaque échantillon n'est définie qu'à 0,1% près. Par un dosage progressif, nous avons pu préparer une série d'échantillons dont la composition atomique en tellure varie de 33% à 33,8%. L'écart en composition entre deux composés voisins est de l'ordre de 0,1%. L'échantillon intrinsèque n'est obtenu qu'après un long dosage très fin autour de la composition 33,3%.

Dans notre étude, il est essentiel que les échantillons qui servent aux différentes mesures soient aussi identiques que possible. Les échantillons sont d'abord testés à la température ambiante par des mesures de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique. Pour assurer nos résultats aux hautes températures, nous avons fait toutes les mesures sur plusieurs échantillons provenant d'une même poudre obtenue de la première fusion. La dispersion des résultats obtenus sur ces échantillons est relativement faible par rapport aux écarts dûs à une différence de composition de 0,1%, ce qui montre que notre méthode de préparation donne des échantillons assez homogènes.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES DE TRANSPORT DU TELLURE D'ARGENT AUX HAUTES TEMPERATURES

Dans ce chapitre, nous allons présenter rapidement les résultats expérimentaux, y compris ceux qui sont obtenus à l'état liquide. Nous décrivons ensuite une méthode de détermination des paramètres de transport basée sur les expériences. La validité du modèle sera justifiée au fur et à mesure par les résultats de l'analyse.

1 - Résultats expérimentaux

Les figures n° 8, 9 et 10 représentent les résultats des mesures de R , $\mathcal{L}$ et ρ d'une série d'échantillons de Ag_2Te dont les compositions sont comprises entre 33% et 33,8% en atomes de tellure, en fonction de la température jusqu'à 1500 °K.

Pour les échantillons de composition intrinsèque ou contenant un excès d'atomes d'argent, le coefficient de Hall et le pouvoir thermoélectrique sont négatifs jusqu'au point de fusion, ce qui indique que les électrons sont majoritaires dans ces échantillons. Par contre, pour les échantillons riches en tellure, R et $\mathcal{L}$ sont de signes contraires sur un large intervalle de température ($R < 0$ et $\mathcal{L} > 0$). Ce comportement caractérise une conductivité électronique ambipolaire avec une mobilité des électrons très supérieure à celle des trous.

A la température 1050 °K environ, il se produit une transformation de phase qui a été confirmée par les analyses des raies de diffraction des rayons X. Toutes les propriétés électroniques subissent une légère discontinuité en ce point.

Au point de fusion (1250 °K), R diminue brutalement d'un facteur 10 tout en restant négatif, et le pouvoir thermoélectrique devient positif pour tous les échantillons.

La résistivité électrique ρ diminue également, mais moins brutalement que R .

2 - Méthode de détermination des paramètres de transport

Notre premier travail consiste à définir les paramètres indépendants qui permettent de décrire tous les effets de transport du tellure d'argent. D'après les expressions de n et de p dans le chapitre I, on peut poser :

$$n = n_i / x \quad (1)$$

$$p = x \cdot n_i \quad (2)$$

$$\text{où } n_i = 4,8 \cdot 10^{15} (m_n m_p)^{3/4} T^{3/2} \exp - E_g / 2 kT$$

$$E_g = E_c - E_v \quad (3)$$

Dans le cas de conductivité ambipolaire, la conductivité électrique peut se mettre sous la forme :

$$\sigma = n_i e \mu_n \left(\frac{b + x^2}{b x} \right) \quad (4)$$

$$\text{où } b = \mu_n / \mu_p$$

Le coefficient de Hall a la forme :

$$R = \frac{-1}{n_i e} \frac{x (b^2 - x^2)}{(b + x^2)^2} \quad (5)$$

R et σ dépendent uniquement de x si les propriétés intrinsèques n_i , μ_n , et μ_p sont connues. Si le cristal a une structure de bandes bien définie, n_i , μ_n et μ_p sont indépendantes de la composition. Dans ce cas, l'étude des propriétés de transport est très simple.

Dans un échantillon intrinsèque, $x = 1$. D'où :

$$\sigma_i = n_i e \mu_n \frac{b + 1}{b} \quad (6)$$

Si n_i et μ_n sont les mêmes pour tous les échantillons, on peut écrire :

$$\frac{\sigma}{\sigma_i} = \frac{b+x^2}{(b+1)x} \quad (7)$$

$(\frac{\sigma}{\sigma_i})$ est minimum pour $x = \sqrt{b}$ et :

$$(\frac{\sigma}{\sigma_i})_{\min} = \frac{2\sqrt{b}}{b+1} \quad (8)$$

On peut ainsi déterminer expérimentalement b en mesurant simplement la résistivité électrique d'un échantillon intrinsèque et celle d'un échantillon dopé de tellure.

D'après les résultats expérimentaux, l'échantillon stoichiométrique présente un caractère intrinsèque assez poussé, nous pouvons prendre sa résistivité électrique comme ρ_i . Suivant l'expression (5), le fait que R est resté négatif dans tout le domaine de température et pour tous les échantillons signifie que $x < b$. Pour les échantillons dopés de tellure, $1 < x < b$, le rapport $\frac{\sigma}{\sigma_i}$ doit être inférieur à 1, c'est à dire que la résistivité électrique de ces échantillons doit rester supérieure à celle de l'échantillon intrinsèque. Or, sur la figure n° 10, on peut constater que la résistivité électrique des échantillons fortement dopés de tellure est inférieure à celle de l'échantillon intrinsèque aux basses températures. Ce phénomène montre que n_i et μ_n peuvent varier d'une composition à une autre de sorte que l'équation (7) n'est plus valable.

Nous allons examiner successivement deux cas. En maintenant n_i pour tous les échantillons, on a:

$$\frac{\sigma}{\sigma_i} \approx \frac{b+x^2}{(b+1)x} \cdot \frac{\mu_n}{\mu_{ni}} \quad (9)$$

Pour que ce rapport soit supérieur à 1 avec $1 < x < b$, il faudrait que $\mu_n > \mu_{ni}$

ce qui veut dire que l'addition des impuretés dans le cristal fait augmenter la mobilité des électrons. Ce cas semble peu probable, car les défauts de structure ne peuvent que réduire la mobilité des électrons.

On peut supposer que μ_n et μ_p sont les mêmes dans tous les échantillons, n_i doit donc varier avec la composition. Ce cas peut parfaitement se produire car le tellure est très peu soluble dans le tellure d'argent, et les atomes de tellure en excès peuvent former une seconde phase dans le cristal et modifier la structure des bandes. En outre, aux hautes températures, les mécanismes de relaxation intrinsèques du réseau prédominent, μ_n et μ_p peuvent ne pas dépendre des impuretés.

Pour une même composition, on peut écrire :

$$R \sigma = \mu_n \frac{b^2 - x^2}{b(b + x^2)} \quad (10)$$

On a omis le signe - pour simplifier l'écriture.

Dans les échantillons de type N, $x < 1$. Si b est assez grand, le produit $R \sigma$ représente approximativement la mobilité électronique μ_n .

Sur la figure n° 11, on peut voir que μ_n est pratiquement la même pour les échantillons 33,1%, 33,2% et 33,3%. A partir de maintenant, ces chiffres représentent tacitement les compositions atomiques en tellure des échantillons. La seconde hypothèse est donc en partie vérifiée. Pour aller plus loin, nous allons supposer en plus que la mobilité des trous ne dépend pas non plus de la composition et que le rapport $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ est constant. Le premier point est facilement justifiable, car les trous sont aussi essentiellement diffusés par les mêmes mécanismes de relaxation intrinsèque que les électrons. Le second point suppose que les deux bandes de conduction et de valence sont semblables.

Pour l'échantillon intrinsèque, la relation (10) s'écrit :

$$R_i \sigma_i = \mu_n \frac{b - 1}{b} \quad (11)$$

D'après la figure n° 11, on a :

$$R_i \sigma_i = 2,1 \pm 0,1 \cdot 10^{11} T^{-3} \text{ cm}^2/\text{v}.\text{sec.} \quad (12)$$

Puisque μ_n et b sont les mêmes pour tous les échantillons, on peut écrire :

$$\frac{R}{R_i} \frac{\sigma}{\sigma_i} = \frac{b^2 - x^2}{(b + x)^2} \cdot \frac{1}{b - 1} = \frac{R}{2,1 \times 10^{11}} \frac{\sigma}{T^{-3}} \quad (13)$$

Cette équation permet de calculer x à partir des valeurs expérimentales de $R \sigma$ pour toutes les températures. On peut utiliser la méthode graphique pour résoudre rapidement cette équation. Il faut pour cela déterminer b avant. Quand b est connu, on peut tracer le terme du milieu de l'équation (13) en fonction de x , cette courbe permet de déduire rapidement x si le rapport $\frac{R \sigma}{R_i \sigma_i}$ est déterminé.

Quand b et x sont déterminés, on peut déduire n_i à l'aide de l'équation (5). L'étude de n_i permettra de déterminer les paramètres des bandes du cristal. En effet :

$$\text{Log} (n_i \cdot e \cdot T^{-3/2}) = -7,2 + \frac{3}{4} \text{Log} (m_n m_p) - \frac{E_g}{2kT} \quad (14)$$

En portant $\text{Log} (n_i T^{-3/2})$ en fonction de $1/T$, on doit trouver en principe une ligne droite dont la pente est égale à $-E_g/2k$.

Dans la pratique, nous calculons R_i :

$$R_i = \frac{-1}{n_i e} \frac{b - 1}{b + 1} \quad (15)$$

D'où :

$$\text{Log} (|R_i| \cdot T^{3/2}) = 7,2 + \text{Log} \left(\frac{b - 1}{b + 1} \right) - \frac{3}{4} \text{Log} (m_n m_p) + \frac{E_g}{2kT} \quad (16)$$

Quand E_g est définie, il sera facile de calculer le produit $(m_n m_p)$.

Ainsi, l'étude des courbes R et ρ permet de déduire E_g et le produit $(m_n m_p)$.

Nous allons montrer que cette étude peut être complétée par celle des courbes α qui donne le rapport m_p/m_n . On peut ensuite déduire de l'ensemble des résultats tous les paramètres des bandes du cristal.

D'après les expressions de n et de p , nous pouvons mettre les pouvoirs thermo-électriques dûs aux électrons et aux trous sous les formes :

$$\alpha_n = - \frac{k}{e} \left[A + \text{Log} \frac{N_c}{n} \right] \quad (17)$$

$$\alpha_p = \frac{k}{e} \left[A + \text{Log} \frac{N_v}{p} \right] \quad (18)$$

où N_v et N_c sont respectivement des densités d'états des bandes de valence et de conduction, et A une constante liée aux mécanismes de relaxation des électrons et des trous.

Dans le cas de conductivité ambipolaire, le pouvoir thermoélectrique du cristal est de la forme :

$$\alpha = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (19)$$

En exprimant n et p en fonction de n_i et de x , et en utilisant l'expression de n_i , on peut mettre sous la forme :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{x^2 - b}{x^2 + b} \left(A + \frac{E_g}{2kT} \right) - \text{Log} x + \frac{3}{4} \text{Log} \frac{m_p}{m_n} \right] \quad (20)$$

Dans cette formule, le facteur $A + \frac{E_g}{2kT}$ et le terme $\frac{3}{4} \text{Log} \frac{m_p}{m_n}$ sont des propriétés intrinsèques du cristal et ne dépendent pas de la composition. Pour deux échantillons différents, on peut écrire :

$$\alpha_1 - \alpha_0 = \frac{k}{e} \left[\left(\frac{x_1^2 - b}{x_1^2 + b} - \frac{x_0^2 - b}{x_0^2 + b} \right) \left(A + \frac{E_g}{2kT} \right) - \text{Log} \frac{x_1}{x_0} \right] \quad (21)$$

α_1 et α_0 étant donnés par les courbes expérimentales, x_1 et x_0 par l'étude des courbes de R et de ρ . On peut donc calculer $A + E_g / 2kT$ pour toutes les températures.

En portant $A + E_g/2 kT$ en fonction de $1/T$, on doit trouver une ligne droite pour n'importe quel couple d'échantillons. Cette droite permettra de retrouver E_g et de déterminer A et le rapport m_p / m_n .

Finalement, l'étude simultanée des courbes de R , α et ρ des différents échantillons de Ag_2Te permet de déterminer tous les paramètres des bandes du cristal. Quand ces paramètres sont déterminés, il sera facile d'étudier les différents phénomènes de transport dans le tellure d'argent.

3 - Etude expérimentale des propriétés de transport de Ag_2Te à l'état solide.

A. Détermination de b

Sur la figure n° 10, on peut constater que les courbes de résistivité électrique des échantillons 33,3% et 33,35% sont à peu près semblables, ce qui indique que la structure des bandes est à peu près identique dans ces deux échantillons. Dans ce cas, on peut utiliser la relation (8) pour déterminer b . En supposant l'échantillon 33,3% intrinsèque, on trouve pour l'échantillon 33,35% un rapport $(\frac{\sigma}{\sigma_i})_{min} = 0,57 \pm 0,03$ à 750 °K. En portant cette valeur dans l'équation (8), on trouve :

$$b = 10 \pm 1 \quad (22)$$

B. Etude des courbes $R(T)$ et $\rho(T)$

Dans la figure n° 12, nous avons tracé la fonction $\frac{b^2 - x^2}{(b-1)(b+x)^2}$ en fonction de x avec $b = 10$. En prenant $R_i \sigma_i = 2,1 \cdot 10^{11} T^{-3}$, on peut calculer $\frac{R}{R_i} \frac{\sigma}{\sigma_i}$

pour toutes les températures et pour tous les échantillons dopés de tellure. Connaissant ce rapport, on peut déduire immédiatement x par la figure n° 12.

La figure n° 13 représente les différentes courbes $x(T)$ déterminées dans les différents échantillons de Ag_2Te dopés de tellure. On peut constater que l'échantillon 33,3% contient des traces de tellure et n'est intrinsèque qu'à partir de 700 °K. Aux très

hautes températures, x croît de nouveau dans cet échantillon, ce qui montre que les défauts thermiques sont relativement importants dans cette région de température. Dans les échantillons très dopés de tellure, x croît avec T aux basses températures, autrement dit, les concentrations des trous croissent plus vite que la concentration intrinsèque. Nous verrons que ce phénomène est dû à une solubilité progressive des atomes de tellure en excès dans le cristal Ag_2Te .

Maintenant, nous allons calculer le coefficient de Hall R_i dans ces différents échantillons. Dans un même échantillon, on peut écrire :

$$\frac{R}{R_i} = \frac{x(b^2 - x^2)}{(b + x^2)^2} \cdot \frac{b + 1}{b - 1} \quad (23)$$

R étant donné par les courbes expérimentales, x par les courbes de la figure n° 13, R_i peut être calculé pour toutes les températures.

Dans la figure n° 14, nous avons porté $\text{Log}(R_i T^{3/2})$ en fonction de $1/T$ pour deux échantillons 33,3% et 33,8%. Les échantillons intermédiaires ont des courbes s'intercalant à peu près entre ces deux courbes. On peut constater en premier lieu que l'addition des impuretés de tellure a pour effet de diminuer R_i dans l'intervalle de température inférieure à 1050 °K. Au-dessus de cette température, R_i est le même pour tous les échantillons. Ce phénomène indique que les atomes de tellure ne sont pas solubles dans Ag_2Te aux basses températures, ces atomes sont groupés dans une phase secondaire et peuvent modifier la structure des bandes de la phase principale du cristal. Aux hautes températures, le tellure est plus soluble, et le cristal n'a plus qu'une seule phase. Nous aurons des précisions à ce sujet dans l'étude des défauts de structure dans Ag_2Te qui sera traitée ultérieurement.

Les courbes de la figure n° 14 présentent deux portions rectilignes. Dans la partie de basses températures, nous avons trouvé $E_g = 0,32 \pm 0,01$ eV pour l'échantillon 33,3% et $E_g = 0,30 \pm 0,01$ eV pour l'échantillon 33,8%. Le produit $m_n \cdot m_p$ est égal à $0,18 \pm 0,02$ pour tous les échantillons.

Dans la partie de hautes températures, on trouve $E_g = 0,40 \pm 0,02$ eV et $m_n \cdot m_p = 0,28 \pm 0,02$ pour tous les échantillons.

Aux basses températures, les courbes de $\text{Log}(R_i T^{3/2}) = f(1/T)$ ne sont plus rectilignes. Ce fait pourrait être expliqué par une variation de E_g avec T dans ce domaine de température.

D'après ces résultats, les impuretés de tellure n'affectent que la largeur de la bande interdite, tandis que les masses effectives sont les mêmes pour tous les échantillons. Ce fait est en accord avec l'hypothèse des mobilités indépendantes de la composition, car d'après la théorie de transport, les mobilités des porteurs dépendent directement de leurs masses effectives. D'autre part, la variation de E_g permet d'expliquer les courbes de résistivité électrique des échantillons fortement dopés de tellure aux basses températures, car n_i varie comme $\exp - E_g / 2 kT$, une petite fluctuation de E_g suffit à faire varier n_i pour que la résistivité électrique de ces échantillons devienne inférieure à celle de l'échantillon intrinsèque.

C. Etude des courbes expérimentales du pouvoir thermoélectrique

D'après l'expression de α donnée par (20), une petite fluctuation de E_g n'entraîne pas une grande variation de α . Dans l'étude de α on pourrait considérer que la structure des bandes est pratiquement la même pour tous les échantillons. Dans ce cas, nous pouvons écrire :

$$\alpha_1 - \alpha_0 = \frac{k}{e} \left[\left(\frac{x_1^2 - 10}{x_1^2 + 10} - \frac{x_0^2 - 10}{x_0^2 + 10} \right) \left(A + \frac{E_g}{2 kT} \right) - \text{Log} \frac{x_1}{x_0} \right]$$

Dans cette formule, l'indice 0 est relatif à l'échantillon intrinsèque 33,3%, et l'indice 1 à un échantillon quelconque dopé de tellure. α_0 et α_1 sont donnés par les courbes expérimentales de la figure n° 9, x_0 et x_1 par celles de la figure n° 13. On peut donc calculer $A + E_g / 2 kT$ pour toutes les températures.

La figure n° 15 représente les valeurs de $A + E_g / 2 kT$ en fonction de $1/T$ calculées pour les échantillons 33,4%, 33,7% et 33,6% couplés avec l'échantillon 33,3%.

Les points calculés sont relativement peu dispersés, ce qui est en accord avec notre modèle de calculs. Nous avons trouvé une courbe discontinue à la température 1050 °K et qui possède deux portions rectilignes comme celles de la figure n° 14. Les pentes des parties rectilignes de cette courbe donne $E_g = 0,30 \pm 0,02$ électron-volt pour $T < 1050$ °K et $E_g = 0,40 \pm 0,02$ eV pour $T > 1050$ °K, ce qui est en très bon accord avec les résultats précédents. Dans ces parties de courbe, on trouve également $A = 1 \pm 0,1$ et $m_p / m_n = 5,6 \pm 0,3$.

Aux basses températures, cette courbe n'est plus rectiligne. En supposant, A constante et égale à 1, nous avons trouvé que E_g varie de 0,29 eV à 0,32 eV entre 700 °K et 800 °K, ce qui donne un coefficient de température positif de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ eV/°C. D'après la littérature⁽¹⁰⁾, E_g est de l'ordre de 0,20 eV à 500 °K, ce qui donne un coefficient de température moyen de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4}$ eV/°C entre 500 °K et 800 °K. Ces chiffres ne sont qu'approximatifs car nous n'avons pas suffisamment de points expérimentaux aux basses températures. Cependant, ils permettent de retrouver les résultats de E_g mesurés aux basses températures par différents auteurs. En outre, le phénomène de E_g croissant avec T a été observé par GIBSON⁽¹¹⁾ dans Pb Te, Pb Se et Pb S, jusqu'à présent, il n'a pas été expliqué quantitativement.

Nous pouvons maintenant calculer m_n et m_p avec les résultats obtenus par les études précédentes.

Pour $T < 1050$ °K, $m_n \cdot m_p = 0,18 \pm 0,02$ et $m_p / m_n = 5,6 \pm 0,3$ ce qui donne $m_p = 1 \pm 0,1$ et $m_n = 0,18 \pm 0,02$.

Pour $T > 1050$ °K, $m_n \cdot m_p = 0,28 \pm 0,02$, $m_p / m_n = 5,6 \pm 0,3$

d'où, $m_p = 1,2 \pm 0,1$ et $m_n = 0,22 \pm 0,02$

La structure des bandes est maintenant bien définie dans tout le domaine de température, nous pouvons nous en servir pour étudier les défauts de structure dans le tellure d'argent.

D. Étude des défauts de structure dans Ag_2 Te

D'après les résultats expérimentaux, un excès d'atomes d'argent dans Ag_2 Te crée des défauts donneurs, et un excès de tellure crée des défauts accepteurs, ce qui est

bien conforme aux caractères électrochimiques de ces atomes. Dans ce cas, les atomes d'argent en excès occupent les positions intersticielles, et ceux du tellure, les positions normales, ce qui correspond à un manque d'atomes d'argent dans le cristal. Un excès de tellure crée donc des lacunes d'argent.

Nous allons étudier d'abord les défauts intersticiels qui sont des donneurs d'électrons. Soient N_d la concentration totale des donneurs, et E_d leur énergie d'ionisation. D'après la statistique de Fermi, la concentration des donneurs ionisés est :

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + \exp(E_F - E_d) / kT} \quad (23)$$

Nous avons négligé le facteur 2 devant l'exponentiel pour simplifier les calculs. De toute manière, cela ne change pas beaucoup le résultat de nos calculs.

La conservation de charge donne :

$$n = p + N_d^+ \quad (24)$$

Dans les échantillons de type N, on a approximativement :

$$n = 1/R \cdot e \quad (25)$$

$$p = n_i^2 / n = R/R_i^2 \cdot e \quad (26)$$

où R est le coefficient de Hall d'un échantillon dopé d'argent, et R_i celui de l'échantillon intrinsèque.

La relation (24) devient :

$$n(1 - n_i^2 / n^2) = N_d^+ \quad (27)$$

ou :

$$\frac{1}{R \cdot e} \left(1 - \frac{R^2}{R_i^2} \right) = N_d^+ \quad (28)$$

Dans la figure n° 16, nous avons tracé N_d^+ en fonction de T pour deux échantillons dopés d'argent. Aux hautes températures, ces courbes ont des paliers qui correspondent à $N_d/2$ d'après la relation (23) quand $E_d = E_F$.

Pour l'échantillon 33,1%, $N_d = 5 \pm 0,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et pour l'échantillon 33,2%, $N_d = 3,2 \pm 0,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Connaissant N_d , on peut déterminer E_d en écrivant l'équation (23) sous la forme :

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + \frac{n}{n_1}} \quad (29)$$

$$\text{où } n = \frac{1}{R \cdot e} = N_c \exp - (E_g - E_F) / kT$$

$$n_d = N_c \exp - (E_g - E_d) / kT \quad (30)$$

$$\text{d'où } n_d = \frac{n \cdot N_d^+}{N_d - N_d^+} \quad (31)$$

On peut calculer n_d à partir de R, N_d et N_d^+ .

D'après (30) :

$$\text{Log } (n_d \cdot e \cdot T^{-3/2})^{-1} = \frac{E_g - E_d}{kT} + 7,2 - \frac{3}{2} \text{ Log } m_n \quad (32)$$

En portant $\text{Log } (n_d \cdot e \cdot T^{-3/2})^{-1} = f(1/T)$, on doit trouver une ligne droite dont la pente permet de déduire $E_g - E_d$.

La figure n° 17 montre les résultats de ces calculs pour les deux échantillons dopés d'argent. On peut constater que les points calculés sont peu dispersés, et tout à fait alignés. L'étude de cette courbe nous donne :

$$E_g - E_d = 0,10 \pm 0,01 \text{ eV} \quad (33)$$

L'étude des défauts accepteurs est un peu plus compliquée à cause du phénomène de solubilité progressive des atomes de tellure en excès qui fait varier la concentration de ces défauts avec T aux basses températures. Aux hautes températures, par contre, il existe des défauts thermiques qui modifient également les concentrations des centres donneurs et accepteurs.

Dans la figure n° 18, nous avons tracé les concentrations des trous dans les différents échantillons dopés de tellure, en fonction de T. Ces concentrations ont été calculées à partir des valeurs de x tirées des courbes de la figure n° 13, et de n_i :

$$p = x \cdot n_i \quad (34)$$

$$n_i = 4,8 \cdot 10^{15} (m_n m_p)^{\frac{3}{4}} T^{3/2} \exp - E_g / 2 kT \quad (35)$$

avec $m_n m_p = 0,18$
 $E_g = 0,30 \text{ eV}$

Sur l'échantillon 33,35%, on peut constater que les défauts thermiques commencent à devenir importants à partir de 800 °K.

Nous allons supposer que l'échantillon 33,4% est suffisamment pur et suffisamment dopé à la fois pour que la concentration des défauts accepteurs dans cet échantillon puisse être considérée comme constante dans l'intervalle de température comprise entre 700 °K et 800 °K. Dans cet intervalle, on peut écrire :

$$p - n = p \left(1 - \frac{1}{2} \right) = N_A^- \quad (36)$$

où
$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + \exp \frac{E_A - E_F}{kT}} \quad (37)$$

N_A désigne la concentration des défauts accepteurs d'origine chimique, et E_A leur énergie d'ionisation.

La figure n° 19 montre les valeurs de N_A^- calculées pour l'échantillon 33,4%. Entre 700 °K et 800 °K, on peut prendre approximativement $N_A = 2,3 \pm 0,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Comme précédemment, nous allons écrire (37) sous la forme :

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + \frac{p}{p_A}} \quad (38)$$

$$p_A = N_V \exp - E_A / kT \quad (39)$$

$$p = N_V \exp - E_F / kT$$

D'où

$$p_A = \frac{p \cdot N_A^-}{N_A - N_A^-} \quad (40)$$

Dans la figure n° 20, nous avons tracé p , p_A et

$$N_V = 4,8 \cdot 10^{15} (m_p T)^{3/2} \quad (41)$$

avec

$$m_p = 1$$

en fonction de T pour l'échantillon 33,4%. L'intersection des courbes p et p_A donne :

$$p^* = p_A^* = N_V \exp - E_A / kT^* \quad (42)$$

Connaissant N_V et T^* , on peut déduire facilement E_A .

Cette méthode a permis de trouver :

$$E_A = 0,13 \pm 0,01 \text{ eV} \quad (43)$$

Nous avons ainsi déterminé tous les paramètres de la structure électronique des défauts dans le tellure d'argent. Dans la figure n° 21, nous avons groupé tous ces paramètres qui définissent la structure électronique du cristal Ag_2Te aux hautes températures. Ce schéma va nous servir à étudier les différents phénomènes de transport dans le cristal Ag_2Te .

Dans le chapitre I, nous avons montré que les défauts thermiques sont de même nature que les défauts stoichiométriques. En supposant que les défauts de Schottky sont négligeables devant ceux de Frenkel, dans les échantillons dopés de tellure, on a :

$$N_d = N_F \quad (44)$$

$$N_A = N_F + N_X \quad (45)$$

où N_F désigne la concentration des paires lacune-interstitiel créées thermiquement, et N_X celle des lacunes d'origine chimique.

L'équilibre des charges s'écrit :

$$p + N_F^- = n + N_F^+ + N_X^+ \quad (46)$$

$$N_p^- = \frac{N_F}{1 + \frac{n}{n_d}} \quad (47)$$

$$N_F^+ + N_X^+ = \frac{N_F + N_X}{1 + \frac{p}{p_A}} \quad (48)$$

n_d et p_A étant définies par des relations (30) et (39).

D'où :

$$p \left(1 - \frac{1}{x^2} \right) + \frac{N_F \cdot n_d}{p/x^2 + n_d} = \frac{(N_F + N_X) \cdot p_A}{p + p_A} \quad (49)$$

Pour l'échantillon 33,4%, on connaît p , x , $N_x = 2,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, n_d et p_A étant définies avec $m_n = 0,18$, $m_p = 1$, $E_g - E_d = 0,1 \text{ eV}$ et $E_A = 0,13 \text{ eV}$. On peut donc calculer N_F pour toutes les températures.

Nous avons trouvé, après calculs :

$$N_F = 1 \pm 0,2 \cdot 10^{22} \exp - \frac{W_F}{2kT} \quad (50)$$

$$W_F = 1 \pm 0,05 \text{ eV} \quad (51)$$

W_F étant l'énergie de dissociation de Frenkel.

En supposant que N_F est la même dans tous les échantillons, l'équation (49) permet de calculer N_x pour toutes les températures dans tous les échantillons.

La figure n° 22 nous montre les résultats de ces calculs. Pour les échantillons fortement dopés, N_x croît avec T aux basses températures suivant une loi exponentielle :

$$N_x = N_o \exp - U/kT \quad (52)$$

$$U = 0,2 \pm 0,02 \text{ eV} \quad (53)$$

Aux hautes températures, N_x devient constante, ce qui montre que les atomes de tellure sont devenus complètement solubles. En principe, on doit trouver les mêmes concentrations de saturation aux basses températures pour tous les échantillons. Les écarts entre les courbes de la figure n° 22 dans cette région de température peuvent être imputés soit aux incertitudes sur la valeur estimée de N_F , soit à l'énergie d'activation de solubilité U qui pourrait dépendre des concentrations des impuretés de tellure.

Cette étude montre qu'il existe des défauts de grosses dimensions formés par les amas d'atomes de tellure insolubles. Ces défauts sont probablement responsables de la petite variation de E_g avec la composition observée précédemment. L'énergie d'activation de solubilité U pourrait être l'énergie de dissociation des amas.

D'un autre côté, la dilatation de réseau peut favoriser la solubilité du tellure. En effet, un atome de tellure soluble occupe une place normale du réseau de Ag_2Te en créant des lacunes d'argent. D'après MOTT et LITTLETON (1938), dans les cristaux ioniques, la distance interatomique peut se dilater au voisinage d'une lacune.

Ainsi, la solubilité du tellure est liée avec la variation de volume.

Dans le cas du tellure d'argent, la dilatation thermique de réseau fait augmenter E_g . L'accroissement brutal de E_g au point 1050 °K. indique donc une dilatation de réseau très importante. Ce résultat est en parfait accord avec la grande solubilité du tellure observée dans ce domaine de température.

Nous avons mesuré également R , α et ρ sur les composés 36% et 37%.

Dans ces échantillons, les propriétés de transport mesurées varient de façon continue avec T au point de fusion, ce qui montre que les propriétés des bandes de ces échantillons sont conservées à l'état liquide (Cf. figures n° 8, 9, et 10).

Comme dans la région de température voisine du point de fusion, les impuretés de tellure sont assez solubles dans Ag_2Te , nous pouvons supposer que tous les composés étudiés ont une même structure de bandes à l'état solide et à l'état solide et à l'état liquide. Dans ce cas, nous pouvons extrapoler la propriété de conservation de la structure électronique à l'état liquide sur tous les échantillons de Ag_2Te .

Les discontinuités des courbes expérimentales des échantillons de Ag_2Te sont dues à un phénomène de transport particulier de la phase liquide. Nous nous proposons d'étudier les propriétés de ce phénomène en détail dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES DE TRANSPORT DU TELLURE D'ARGENT A L'ETAT LIQUIDE

1 - Résultats expérimentaux

Les courbes expérimentales de R , α et ρ des différents échantillons de Ag_2Te à l'état liquide sont représentées dans la figure n° 8, 9 et 10. On peut constater que ces propriétés ont un comportement typiquement semiconducteur, ce qui confirme l'hypothèse de conservation de la structure des bandes formulée dans le chapitre précédent. En effet, le coefficient de Hall est relativement élevé, et dépend fortement de la température et de la composition, ce qui montre que les défauts de structure sont aussi actifs que dans la phase solide. Le pouvoir thermoélectrique est croissant avec la concentration de tellure, mais il dépend peu de la température. La résistivité électrique par contre, semble identique pour tous les échantillons aux erreurs de mesure près, et elle décroît avec T .

Ce dernier point est très intéressant, car il permet de calculer approximativement x dans les échantillons à l'état liquide. En effet, l'expression de la conductivité électrique est de la forme :

$$\sigma_L = n_i e \mu_n \frac{x^2 + b}{bx} \quad (1)$$

Le fait que la résistivité électrique ne dépend pas de la composition signifie que x est voisin de $\sqrt{b}$ car pour cette valeur σ_L est minimum.

On peut évaluer le coefficient de Hall intrinsèque R_i d'après la relation :

$$\frac{R_L}{R_i} = \frac{x(b^2 - x^2)}{(b + x^2)^2} \cdot \frac{b + 1}{b - 1} \quad (2)$$

Pour $b = 10$, on trouve :

$$R_i \approx R_L \quad (3)$$

Comme à l'état solide, au voisinage du point de fusion, on a également :

$$R_i \approx R_s \quad (4)$$

Les deux relations (3) et (4) sont en contradiction, car $\frac{R_s}{R_L} \approx 10$ d'après les courbes expérimentales.

Ces calculs montrent qu'il est nécessaire d'introduire un nouveau phénomène de transport dans le liquide pour expliquer les discontinuités des courbes expérimentales au point de fusion tout en conservant la structure des bandes de la phase solide.

2 - Méthode de détermination des paramètres de transport

Dans le chapitre I, nous avons montré que les propriétés de transport d'un semiconducteur liquide dépendent de trois types de porteurs au moins : les électrons, les trous et les ions. En tenant compte de la conductivité ionique, nous allons maintenant essayer d'étudier les propriétés électroniques du tellure d'argent.

Nous allons décrire d'abord la méthode de détermination des paramètres de transport qui nous permettent d'étudier les propriétés d'un semiconducteur liquide.

La conductivité électrique du liquide est de la forme :

$$\sigma_L = \sigma_e + \sigma_i \quad (5)$$

où :

$$\sigma_e = n_i e \mu_n \frac{b+x^2}{bx} \quad (6)$$

$$\sigma_i = N_i^+ e \mu_i \quad (7)$$

σ_e et σ_i sont respectivement la conductivité électronique et celle des ions.

En supposant que n_i , μ_n et b sont conservées à l'état liquide, σ_e ne dépend plus que de T et de x . σ_L étant donnée par l'expérience, σ_I ne dépend que de T et de x également.

Le pouvoir thermoélectrique du liquide est de la forme :

$$\alpha_L = \frac{\alpha_e \sigma_e + \alpha_I \sigma_I}{\sigma_e + \sigma_I} \quad (8)$$

où :

$$\alpha_e = \frac{k}{e} \left[\frac{x^2 - b}{x^2 + b} \left(A + \frac{E_g}{2kT} \right) - \text{Log } x + \frac{3}{4} \text{Log } \frac{m_p}{m_n} \right] \quad (9)$$

$$\alpha_I = \frac{k}{e} \left[\frac{E_d - E_F}{kT} \right] \quad (10)$$

On peut écrire α_I sous une autre forme plus pratique :

$$\alpha_I = \frac{k}{e} \text{Log } \frac{n_d}{n} \quad (11)$$

avec :

$$n_d = N_c \exp - (E_g - E_d) / kT \quad (12)$$

$$n = \frac{n_i}{x} \left(\frac{N_c N_v}{x} \right)^{1/2} \exp - \frac{E_g}{2kT} \quad (13)$$

D'où :

$$\alpha_I = \frac{k}{e} \left[\frac{E_g}{2kT} - \frac{E_g - E_d}{kT} + \text{Log } x - \frac{3}{4} \text{Log } \frac{m_p}{m_n} \right] \quad (14)$$

D'après ces équations, α_e et α_I ne dépendent que de x et de T car tous les paramètres des bandes et des ions interstitiels sont supposés les mêmes qu'à l'état solide.

Finalement, tous les termes à droite de l'équation (8) sont des fonctions de x et de T . α_L étant donné par l'expérience, on peut utiliser cette équation pour déterminer x à chaque température. La résolution directe de cette équation est assez compliquée, mais on peut encore utiliser la méthode graphique.

En fixant, T , on peut calculer et tracer la courbe $\alpha_L(x)$. A chaque valeur expérimentale de α_L mesuré à cette température, on peut trouver une valeur x correspondant sur cette courbe très rapidement.

Connaissant x , il sera facile de déduire les conductivités électronique et ionique.

Le coefficient de Hall est de la forme :

$$R_L = \frac{R_e \sigma_e^2 + R_I \sigma_I^2}{2(\sigma_e + \sigma_I)} \quad (15)$$

où :

$$R_e = - \frac{1}{n_i \cdot e} \frac{x(b^2 - x^2)}{(b + x^2)^2} \quad (16)$$

$$R_I = \frac{1}{N_I^+ \cdot e} \quad (17)$$

Connaissant x et n_i , on peut calculer R_e d'après (16). Avec σ_e et σ_I déterminées précédemment, on peut déduire R_I à partir des valeurs expérimentales de R_L par la relation (15).

En formant le produit $R_I \cdot \sigma_I$, on obtient la mobilité des ions dans le tellure d'argent liquide :

$$\mu_I = R_I \cdot \sigma_I \quad (18)$$

Ainsi, il est possible d'étudier les propriétés de transport dans le tellure d'argent liquide en utilisant les paramètres intrinsèques de la phase qui précède la fusion.

3 - Etude expérimentale des propriétés de transport du tellure d'argent à l'état liquide

A. En supposant que la structure des bandes et les mécanismes de diffusion des porteurs libres inchangés après la fusion, la concentration électronique intrinsèque dans le tellure d'argent liquide est de la forme (cf. III, 3, B) :

$$n_i = 4,8 \cdot 10^{15} (0,28)^{3/4} T^{3/2} \exp - 0,4 / 2 kT \quad (19)$$

De même, la mobilité électronique est :

$$\mu_n \approx 2,2 \cdot 10^{11} \cdot T^{-3} \text{ cm}^2/\text{Volt} \cdot \text{sec.} \quad (20)$$

$$b = \mu_n / \mu_p = 10 \quad (21)$$

On peut donc calculer $\sigma_e(x)$ d'après (6) et déduire $\sigma_l(x)$ d'après (5) à chaque température.

On peut également calculer $\alpha_e(x)$ par la relation (9) en prenant $A = 1$, $E_g = 0,40 \text{ eV}$, et $m_p/m_r = 5,6$ (cf. III, 3, C).

Enfin, on peut calculer $\alpha_l(x)$ en prenant $E_g - E_d = 0,1 \text{ eV}$ dans la relation (14)

A chaque température, on peut donc tracer une courbe du pouvoir thermoélectrique du tellure d'argent liquide en fonction de x . Cette courbe peut être servie pour déduire x à cette température à partir des valeurs expérimentales de α_L .

La figure n° 23 montre $\alpha_L(x)$ calculé pour deux températures 1300 °K et 1500 °K. On peut voir que $\alpha_L(x)$ varie relativement vite avec x , ce qui montre que α_L est très sensible aux impuretés.

D'après les courbes expérimentales, α_L est respectivement égal à 30, 50 et 60 microvolts par degré pour les échantillons 33,1%, 33,3% et 33,8%. Sur la figure n° 23, ces valeurs correspondent à $2,7 \pm 0,1$, $3,2 \pm 0,1$ et $3,4 \pm 0,1$ pour x dans tout le domaine de température de la phase liquide.

B. Etude de la conductivité ionique

Dans la figure n° 24, nous avons porté σ_e calculée pour les trois échantillons précédents avec les valeurs de x qu'on vient de déterminer. On peut constater que σ_e est sensiblement la même pour ces trois échantillons. Ce fait peut être expliqué par les valeurs de x qui sont très voisines de $\sqrt{10}$ pour laquelle σ_e est minimum.

Connaissant σ_e , on peut déduire σ_i à partir des valeurs expérimentales de σ_L . Comme σ_L ne dépend pratiquement pas de la composition, il en est de même pour σ_i . Ce phénomène est prévisible pour les échantillons dopés de tellure, car dans ces échantillons, les ions libres proviennent des mêmes défauts de Frenkel qui sont indépendants de la composition. Par contre, dans les échantillons de type N, ces ions proviennent également des défauts stoechiométriques, par conséquent, ils sont en principe plus nombreux que dans les premiers échantillons, et la conductivité ionique doit y être plus grande. Cependant, aux hautes températures, les défauts de Frenkel sont très nombreux et peuvent masquer les défauts d'origine chimique. Finalement, on peut considérer que la conductivité électrique totale du tellure d'argent liquide est pratiquement la même pour tous ces échantillons, ce qui concorde très bien avec les mesures expérimentales.

C. Etude du coefficient de Hall

R_e étant complètement défini par n_i et x , avec σ_e et σ_i qu'on vient de déterminer, on peut calculer R_i à partir de :

$$R_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \left[R_L \sigma_L^2 - R_e \sigma_e^2 \right] \quad (22)$$

où R_L et σ_L sont donnés par les courbes expérimentales.

La figure n° 25 montre les valeurs calculées de R_e et de R_i pour les trois échantillons 33,1%, 33,3% et 33,8%, en fonction de T . On peut remarquer que R_e se raccorde très bien aux courbes expérimentales à l'état solide, ce qui montre que la fusion change très peu les concentrations électroniques. Les discontinuités des courbes expérimentales sont dues effectivement à un accroissement brutal de la conductivité ionique au point de fusion.

R_I est pratiquement le même pour les trois échantillons. Comme il en est de même pour σ_I , la mobilité ionique est aussi indépendante de la composition. Ce fait est compréhensible, car la concentration ionique est la même dans ces échantillons.

En faisant le produit $R_I \sigma_I$, on obtient :

$$\mu_I = 17 \pm 1 \text{ cm}^2 / \text{V. sec.} \quad (23)$$

La mobilité ionique décroît très légèrement avec T.

D. Etude des défauts de structure dans Ag_2Te liquide

D'après les courbes expérimentales, les propriétés de transport du tellure d'argent liquide dépendent encore très fortement des impuretés stœchiométriques, ce qui montre que les défauts de structure sont encore actifs dans la phase liquide. Nous pouvons supposer que ces défauts conservent également leurs propriétés comme à l'état solide.

Dans ce cas, on peut écrire ;

$$N_I^+ = \frac{1}{R_I \cdot e} \frac{N_I}{1 + \exp (E_F - E_d) / kT} \quad (24)$$

où N_I est la concentration totale des défauts intersticiels.

On peut mettre cette équation sous la forme :

$$N_I = \frac{1}{R_I \cdot e} [1 + n/n_d] \quad (25)$$

où :

$$n = \frac{n_i}{x} = \frac{(N_c \cdot N_v)^{1/2}}{x} \exp - E_g / 2 kT$$

$$n_d = N_c \exp - (E_g - E_d) / kT$$

D'où :

$$N_I = \frac{1}{R_I \cdot e} \left[1 + \frac{1}{x} \left(\frac{m_p}{m_n} \right)^{3/4} \exp - \frac{W}{kT} \right] \quad (26)$$

avec

$$w = E_g / 2 - (E_g - E_d) \quad (27)$$

$$E_g = 0,40 \text{ eV}$$

$$E_g - E_d = 0,1 \text{ eV}$$

$$m_p / m_n = 5,6$$

Connaissant x et R_1 , on peut calculer N_1 pour toutes les températures.

Pour étudier les lacunes, on peut écrire :

$$p + N_1^+ = n + N_L^- \quad (28)$$

$$N_L^- = \frac{N_L}{1 + \exp (E_A - E_F) / kT} \quad (29)$$

Comme

$$p = n_i \cdot x$$

$$n = n_i \cdot x$$

$$p_A = N_v \exp \frac{-E_A}{kT}$$

D'où :

$$\exp (E_A - E_F) / kT = \frac{p}{p_A} = x \left(\frac{m_p}{m_n} \right)^{-3/4} \exp \frac{-W'}{kT} \quad (30)$$

avec $w' = E_g / 2 - E_A \quad (31)$

L'équation (28) se transforme en :

$$n_i \left(x - \frac{1}{x} \right) + \frac{1}{R_1 \cdot e} = \frac{N_L}{1 + x \left(\frac{m_p}{m_n} \right)^{-3/4} \exp \frac{-w'}{kT}} \quad (32)$$

En prenant :

$$m_n m_p = 0,28$$

$$m_p / m_n = 5,6$$

$$E_g = 0,40 \text{ eV}$$

$$E_A = 0,13 \text{ eV}$$

Connaissant x et R_1 , on peut aussi calculer N_L pour toutes les températures.

La figure n° 26 montre les résultats de ces calculs pour l'échantillon 33,8%.

Les courbes de N_I et N_L se raccordent très bien à celles déterminées dans la phase solide. La fusion ne modifie pas non plus la concentration des ions libres. La variation de la conductivité ionique au point de fusion est due uniquement à la variation de la mobilité ionique.

Sur la figure n° 26, on peut voir qu'aux basses températures, N_I et N_L sont de la forme :

$$N_I = N_F \quad (33)$$

$$N_L = N_F + N_x \quad (34)$$

$$N_F = 10^{22} \exp - 1/2 kT \quad (35)$$

$$N_x = \text{Constante}$$

où N_F est la concentration des paires de lacune-interstitiel déterminée dans l'étude de la phase solide, et N_x celle des lacunes dues aux excès de tellure.

Aux hautes températures, N_I s'écarte de N_F tandis que N_L s'en rapproche. Il existe donc une interaction entre les défauts qui réduit à la fois N_I et N_L . La réduction de N_L peut être expliquée par un départ du tellure sous forme de vapeur. Nous avons effectivement constaté qu'aux hautes températures, la vaporisation partielle du tellure peut changer la composition d'un cristal fortement dopé de tellure. Par contre, les échantillons intrinsèques ou dopés d'argent restent très stables. Donc, ce mécanisme ne peut agir en principe que sur le tellure en excès.

Nous pensons que la réduction des intersticiels d'argent est due à la capture de ces ions par les dislocations du réseau provoquées par la fusion.

Dans le chapitre I, nous avons montré qu'une petite variation de l'ordre à courte distance peut provoquer la disparition de l'ordre à longue distance en dissociant le cristal en une multitude de petits cristaux presque parfaits séparés les uns des autres par des lignes de dislocation.

D'après Schottky, les sites de surface peuvent capturer les atomes du réseau en créant des lacunes. Comme il existe toujours une interaction mutuelle entre les lacunes et les intersticiels, tout se passe comme si les intersticiels émigrent directement à la surface. Dans un cristal, le nombre d'intersticiels capturés est faible. En effet, si l'on considère un cube de cristal d'un centimètre de côté et contenant N atomes. Le nombre d'atomes par cm^2 de surface est $N^{2/3}$. Donc, le nombre total de sites de surface par cm^3 de cristal est $6N^{2/3}$. En général, N est de l'ordre de 10^{22} par cm^3 , la concentration des sites de surface est de l'ordre de 10^{15} . Pour cette raison, nous pouvons négliger ce type de défauts dans notre étude de la phase solide.

Dans un liquide, la dissociation du cristal multiplie le nombre de sites de surface d'une façon très importante. En effet, d'après le modèle de GUBANOV, le nombre de ruptures par centimètre de longueur est :

$$n_1 = N_1 \epsilon^2 \quad (36)$$

où N_1 est la densité linéaire d'atomes du cristal, et ϵ la variation de l'ordre à courte distance dans le liquide.

La dimension linéaire d'un cristalloïde est donc :

$$d = 1/n_1 = \frac{1}{N_1 \cdot \epsilon^2} \quad (37)$$

Chaque arête du cristalloïde supposé cubique contient z atomes :

$$z = N_1 \cdot d = \frac{1}{\epsilon^2} \quad (38)$$

Considérons un cristal de concentration atomique N . A l'état liquide, ce cristal est dissocié en petits cubes, et chaque petit cube contient n_s atomes de surface. D'après (38), ce nombre est :

$$n_s = 6 z^2 = \frac{6}{\epsilon^4} \quad (39)$$

D'après (37), la concentration des petits cubes est :

$$Z = n_i^3 = N \cdot \epsilon^6 \quad (40)$$

La concentration des atomes de surface dans le liquide est donc :

$$\hat{N}_s = Z \cdot n_s = 6 N \cdot \epsilon^2 \quad (41)$$

Ce nombre est égale à la concentration des pièges situés sur les lignes de dislocation dans le liquide. Ces pièges peuvent capturer des atomes du réseau liquide de la même manière que les pièges de Schottky, et diminuer la concentration des interstitiels dans le liquide.

La concentration des interstitiels capturés par ces pièges est donc de la forme :

$$N_s = \hat{N}_s \exp - W_s / kT = 4 N \cdot \epsilon^2 \cdot \exp - W_s / kT \quad (42)$$

Nous avons pris le facteur 4 au lieu de 6 en considération du rapport des atomes d'argent et de tellure dans Ag_2Te .

La concentration N_s correspond à la diminution des interstitiels d'argent constatée sur la figure n° 26. On peut donc écrire :

$$N_s = N_F - N_I \quad (43)$$

Sur la figure n° 26, $N_s = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 1250 °K et $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 1500 °K.

En prenant le paramètre de Ag_2Te égal à 6,5 Angströms, et 4 molécules par mailles élémentaires⁽⁹⁾, la concentration totale des atomes dans Ag_2Te est de l'ordre de $4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Comme la mobilité des ions d'argent dans le tellure d'argent liquide est assez grande, on peut considérer que l'énergie W_s est faible, de sorte que :

$$N_s \approx 4 N \cdot \epsilon^2 \quad (44)$$

Dans ce cas, ϵ est respectivement égal à $1,12 \cdot 10^{-2}$ à 1250 °K, et à $2,24 \cdot 10^{-2}$ à 1500 °K. On peut constater que la variation de l'ordre à courte distance dans Ag_2Te est extrêmement faible dans tout le domaine de température étudié, ce qui justifie entièrement notre hypothèse sur le maintien des propriétés des bandes et des mobilités électroniques dans Ag_2Te à l'état liquide.

Nous nous proposons maintenant de discuter l'ensemble des résultats obtenus et de dégager les propriétés caractéristiques du tellure d'argent aux hautes températures et à l'état liquide.

CHAPITRE V

DISCUSSION

Nous avons montré qu'on peut déterminer les principales propriétés électroniques de Ag_2Te aux hautes températures et à l'état liquide par des mesures du coefficient de Hall, du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique. Nous nous proposons maintenant de montrer que ces résultats sont conformes aux propriétés des semiconducteurs en général.

Dans notre analyse, nous avons supposé que nos échantillons ne sont pas très dégénérés, et nous avons appliqué la statistique classique de Boltzman pour simplifier les calculs. Nous allons montrer que cette approximation est tout à fait justifiée.

Sur la figure n° 27, nous avons reporté les courbes de la concentration des électrons libres en fonction de $(E_c - E_F) / kT$ calculées d'après les distributions de Fermi et de Boltzman. On peut remarquer que la dégénérescence n'est notable que si $(E_c - E_F) / kT$ est inférieur à 1.

D'après les courbes de la figure n° 18, les concentrations des trous dans les échantillons les plus dopés sont telles que E_F/kT reste bien supérieur à 1, ce qui montre que ces échantillons ne sont pas tellement dégénérés et que l'approximation classique n'introduit que des erreurs minimales qui peuvent s'inclure dans les erreurs expérimentales.

A. Structure des bandes de Ag_2Te

Dans nos expériences, il nous est impossible de déterminer la structure détaillée des bandes dans Ag_2Te . Nous pouvons seulement donner des résultats concernant le gap E_G et les masses effectives de densité d'états qui sont les principaux paramètres intervenant dans la plupart des propriétés électroniques du cristal.

E_g peut être déduit à partir de deux types de courbes différentes (cf. figures n° 14 et n° 15). Aux hautes températures, ces courbes présentent toutes des portions rectilignes qui donnent $E_g = 0,30$ eV pour T inférieure à 1050 °K, et $E_g = 0,40$ eV au-dessus.

Aux basses températures, ces courbes accusent une courbure montrant que E_g varie légèrement avec T . Le phénomène d'un gap croissant avec la température a été déjà observé dans plusieurs cristaux, notamment dans PbS, PbTe, PbSe par GIBSON⁽¹¹⁾ et dans $Cd_x Hg_{1-x} Te$ par VERIE⁽¹⁶⁾. Cependant, nous pensons que cette variation n'est pas linéaire, car si elle l'était, nos courbes seraient rectilignes. En tout cas, le fait que E_g peut être bien inférieur à 0,3 eV aux basses températures concorde avec la valeur 0,2 eV à 200 °C trouvée par d'autres auteurs⁽¹⁰⁾.

La croissance de E_g avec T aux basses températures peut être liée à la dilatation de réseau. En effet, d'après les expériences de diffraction des rayons X, le paramètre de réseau de Ag_2Te a un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de $33.10^{-6} / ^\circ C$.

Au changement de phase à 1050 °K, le gap E_g a passé de 0,3 eV à 0,4 eV, ce qui indique probablement une variation de volume très importante en ce point.

Les masses effectives de densité d'états sont respectivement $m_n^* = 0,18 m_o$ et $m_p^* = m_o$ pour T inférieure à 1050 °K, et $m_n^* = 0,22 m_o$ $m_p^* = 1,2 m_o$ au-dessus.

D'après la théorie de GUBANOV, la structure des bandes peut être conservée à l'état liquide si l'ordre à courte distance ne varie pas beaucoup. Nous avons d'abord supposé que la structure des bandes est conservée au point de fusion, et finalement, nous avons trouvé que la variation de l'ordre à courte distance reste faible dans tout le domaine de température, ce qui justifie bien notre hypothèse.

Nous avons ainsi démontré qu'un semiconducteur peut conserver sa structure de bandes à l'état liquide.

B. Mobilités des électrons et des trous dans Ag_2Te

Nous avons supposé que les mobilités μ_n , et μ_p des électrons et des trous ne dépendent pas des impuretés et varient toutes les deux suivant la même loi avec la température. Cette hypothèse est d'abord fondée sur le fait que dans les semiconducteurs assez purs, les mécanismes de relaxation intrinsèques prédominent aux hautes températures, et d'autres part, sur les expériences de Petritz et Scanlon⁽¹³⁾ et de SMITH⁽¹²⁾ sur les cristaux PbS, PbTe, PbSe. Dans ces matériaux, les mobilités ne dépendent pas des impuretés et varient toutes les deux comme $T^{-2,5}$. Dans nos échantillons, μ_n et μ_p varient comme T^{-3} .

Cette loi de variation avec T indique que les mécanismes de relaxation dans Ag_2Te sont différents des processus classiques. En effet, d'après la théorie conventionnelle de transport, les mobilités doivent suivre la loi en $T^{-1,5}$ dans le cas de diffusion par les phonons acoustiques, et en $T^{-0,5}$ dans le cas des phonons optiques. De même, la constante A qui figure dans les expressions du pouvoir thermoélectrique doit être égale à 2 ou à 3 dans l'un ou l'autre cas de diffusion. Or la valeur expérimentale de A est 1, ce qui n'est pas non plus prévu par la théorie. Cependant, la valeur de $A = 1$ est assez conforme avec la loi en T^{-3} des mobilités, car A représente le taux de transfert de l'énergie cinétique des électrons d'une région chaude à une région froide, A est donc d'autant plus faible que les électrons sont plus fortement diffusés.

Selon IOFFE⁽⁶⁾, le fait que les mobilités ne correspondent pas aux types de diffusions classiques peut être expliqué par les valeurs des libres parcours moyens des électrons devenus trop faibles, dans tels cas, la théorie de transport conventionnelle n'est plus justifiée. Cette théorie étant basée sur l'approximation des électrons libres, ne peut s'appliquer qu'au cas où le libre parcours moyen des électrons est supérieur à leur vecteur d'onde :

$$L > \lambda \quad (1)$$

Dans le tableau I, nous avons calculé approximativement les valeurs des libres parcours moyens des électrons et des trous en supposant que leur énergie cinétique est de l'ordre de kT , ainsi que leurs vecteurs d'onde aux différentes températures. On peut constater que même pour les très hautes températures, les libres parcours moyens des électrons et des trous restent suffisamment grands pour justifier l'approximation des électrons libres.

D'après une récente théorie de MOTT (cf. ENDERBY et al. 1966), le libre parcours moyen réel des électrons peut être beaucoup plus grand que celui qu'on détermine expérimentalement :

$$L \approx L_0 / g^2 \quad (2)$$

où L_0 est le libre parcours mesuré, et g le rapport des densités d'états à la surface de Fermi et à la bande de conduction, donc :

$$g \approx \exp - (E_c - E_F) / kT \quad (3)$$

On peut voir que g est facilement inférieur à 0,5.

Ainsi, dans notre cas, la théorie classique de transport doit être applicable, et le désaccord entre la théorie et l'expérience doit être cherché dans les processus de diffusion. Dans les processus d'interaction électron-phonon classiques, un seul phonon peut être émis ou absorbé par la collision. D'après ZIMAN⁽⁶⁾, si l'on considère les processus mettant en jeu plusieurs phonons en même temps, les mobilités peuvent varier très vite avec la température. Cependant, cette théorie n'a pas été développée en détails.

Le fait que l'ordre à courte distance ne varie pas beaucoup à l'état liquide peut justifier notre hypothèse sur le maintien des mobilités des électrons et des trous après la fusion.

Finalement, la fusion ne change pratiquement pas la structure des bandes et les mobilités des porteurs dans le tellure d'argent.

C. Les défauts de structure dans Ag_2Te .

Les atomes d'argent en excès dans Ag_2Te se comportent comme des centres donneurs et ceux du tellure comme des centres accepteurs conformément aux propriétés des cristaux ioniques. Les atomes du tellure ne sont pas solubles qu'en faible quantité, et leur solubilité croît avec la température, ce qui est en accord avec le diagramme des phases établi par KRACEK et al. (1966). Aux basses températures, les atomes de tellure en excès peuvent former des groupes de grosses dimensions qui font varier légèrement le gap E_g comme dans le modèle de semiconducteurs très impurs de KANE⁽¹⁷⁾.

La solubilité du tellure aux hautes températures est probablement liée à la dilatation de réseau de Ag_2Te . D'après MOTT et LITTLETON (1938), la distance interatomique dans un cristal ionique peut se dilater au voisinage d'une lacune. Comme les atomes de tellure en excès occupent les positions normales du réseau, ces atomes créent donc des lacunes d'argent. La dissolution du tellure entraîne donc une dilatation de volume.

D'après nos expériences, le tellure est très soluble dans la phase au-dessus de 1050 °K. Le changement de phase à 1050 °K produit donc une dilatation de réseau très importante, ce qui explique la variation de la structure des bandes en ce point.

Nous avons montré qu'aux très hautes températures, les défauts thermiques du type Frenkel sont très importants, ces défauts sont à l'origine de la conductivité ionique que nous allons discuter maintenant.

D. Conductivité ionique dans Ag_2Te liquide.

L'idée que les ions peuvent contribuer aux propriétés électriques de Ag_2Te liquide nous est suggérée par les expériences de REGEL et BLYUM⁽¹⁵⁾. D'après ces auteurs, les propriétés thermoélectriques des semiconducteurs sont fortement liées avec la viscosité. Dans le composé $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$, le pouvoir thermoélectrique, la conductivité électrique et le coefficient de viscosité varient sans discontinuité au point de fusion. Dans les autres compositions, ces trois paramètres changent plus ou moins brutalement à la fusion. La mobilité ionique varie comme l'inverse du coefficient de viscosité, les discontinuités des courbes expérimentales des propriétés thermoélectriques sont dûe à une croissance brutale de la conductivité ionique au point de fusion.

Les expressions de la mobilité ionique et du coefficient de viscosité sont⁽¹⁴⁾ :

$$\mu_i = \frac{e \cdot d^2}{\sigma t_o kT} \exp - W/kT \quad (4)$$

$$\eta = \frac{kT t_o}{\pi r_e \cdot d^2} \exp W/kT \quad (5)$$

où $t_o = 10^{-13}$ sec pour la plupart des liquides

d est de l'ordre de la distance interatomique

W est la barrière de potentiel séparant deux positions d'équilibre voisines de l'ion.

La formule (5) est bien vérifiée expérimentalement par les mesures de viscosité dans de nombreux matériaux. Au point de fusion, η diminue souvent très brutalement. Pour ajuster les points expérimentaux avec la théorie, on pose :

$$W = W_o - Y kT \quad (6)$$

où γ est une constante ajustable.

Dans la plupart des liquides, W_0 est en général très faible et le facteur e^γ est compris entre 100 et 1000.

En tenant compte de (6), la mobilité ionique est de la forme :

$$\mu_i = \frac{e \cdot d^2 (e^\gamma)}{6 \tau_0 kT} \exp - W_0 / kT \quad (4')$$

Puisque W_0 est faible, la mobilité ionique varie très peu avec la température et peut même décroître, ce qui est en très bon accord avec nos expériences (cf. Chap. IV).

En prenant $d = 2$ Angströms et $W_0 \approx 0$, $\mu_i = 17 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec.}$, on trouve :

$$e^\gamma \approx 400 \quad (7)$$

Cette valeur est tout à fait en accord avec les valeurs de e^γ trouvées dans les autres liquides par les mesures de viscosité.

Ces calculs montrent que l'existence d'une conductivité ionique dans Ag_2Te est justifiable par la théorie cinétique et par les propriétés mécaniques des liquides en général.

CONCLUSION

Nous avons réussi à montrer que la théorie des bandes dans les solides reste encore applicable pour l'état liquide. Un semiconducteur liquide possède donc une structure électronique à peu près identique que celle d'un semiconducteur solide.

L'étude des propriétés de transport du tellure d'argent à l'état solide a permis de déterminer les paramètres des bandes du cristal ainsi que les propriétés des différents défauts de structure. Les électrons et les trous y sont principalement diffusés par un mécanisme de relaxation intrinsèque non classique, puisque leurs mobilités ne dépendent pratiquement pas des impuretés et varient très fortement avec la température suivant une loi en T^{-3} .

Aux basses températures, la bande interdite E dépend très légèrement de la composition. Cette variation est due probablement aux amas d'atomes de tellure insolubles dans cette région de température.

Aux hautes températures, les impuretés de tellure sont solubles en plus grandes quantités dans Ag_2Te . Ce fait peut être expliqué par la dilatation de réseau observée indirectement sur la variation brutale des paramètres des bandes au point 1050 °K.

Ces résultats permettent d'extrapoler la conservation des propriétés électroniques à l'état liquide des composés 36% et 37% à tous les échantillons Ag_2Te étudiés. Les discontinuités des courbes expérimentales de certains échantillons de Ag_2Te sont attribuées à un accroissement brutal de la conductivité ionique au point de fusion.

En supposant que les propriétés intrinsèques de Ag_2Te se conservent à l'état liquide, nous avons déterminé que la fusion ne change guère les concentrations électro-
niques et ioniques. Seule la mobilité ionique change radicalement conformément à la théorie cinétique des liquides.

Nous avons ainsi montré que les propriétés de transport d'un semiconducteur liquide dépendent au moins de trois types de porteurs de charge : les électrons, les trous et les ions. Les électrons et les trous obéissent pratiquement aux mêmes lois que ceux des cristaux. Par contre, la présence des ions rend l'étude directe de la phase liquide très complexe, car il est très difficile de déterminer séparément les paramètres électroniques et ceux des ions par les seules mesures de R , α et de ρ . L'étude de la phase liquide n'est possible que si l'on connaît au moins la structure électronique comme dans le cas du tellure d'argent.

D'un autre côté, notre étude montre que les propriétés électroniques d'un semiconducteur dépendent très étroitement de l'ordre à courte distance, puisque ces propriétés se conservent pratiquement à l'état liquide lorsque l'ordre à courte distance ne change pas. Ce critère peut s'étendre évidemment aux semiconducteurs amorphes. Dans ce cas, il est possible de ramener l'étude d'un semiconducteur amorphe ou liquide à celle d'un semiconducteur solide ayant un ordre à courte distance équivalent. Nous pensons cependant que cette méthode ne peut être appliquée que si l'on a déjà établi d'une façon indiscutable des relations entre les propriétés de transport des semiconducteurs et la nature des liaisons interatomiques dans ces cristaux.

En attendant les résultats de ces éventuelles études, nous pensons que l'étude des propriétés d'un semiconducteur liquide pourrait être utilement complétée par des mesures de susceptibilité magnétique et de viscosité qui renseignent sur N_i et μ_i .

Nous avons montré que certains semiconducteurs peuvent conserver leurs propriétés thermoélectriques à l'état liquide. Ce qui démontre qu'il existe des thermoéléments capables de fonctionner aux très hautes températures et à l'état liquide.

L'avantage de ces thermoéléments sur ceux qui sont utilisés à l'état solide est d'avoir un intervalle de température beaucoup plus large, car à l'état liquide, les propriétés thermoélectriques ne varient pas beaucoup avec la température. D'autre part, le fait qu'il est liquide, il peut fournir de très bons contacts électriques avec les électrodes, ce qui fait améliorer les performances du convertisseur.

D'après nos expériences, les composés Ag_2Te dopés de tellure sont des bons thermoéléments. Avec un échantillon de composition 37% en atomes de Te, nous avons obtenu une tension thermoélectrique de 0,15 Volt pour une différence de température de l'ordre de 600 °C. La température chaude est 800 °C, l'échantillon est donc à moitié fondu.

Nous avons réalisé un prototype de convertisseur d'énergie avec ce composé dans notre laboratoire au S-E-P de Saclay. Cet appareil peut fournir environ 6 Volts et 0,5 Ampère pour une température chaude voisine de la température de fusion des éléments.⁽¹⁸⁾

T °K	500	1000	1250	1500
L_e (Å)	530	94	53	34
λ_e (Å)	20	14	12,6	11,5
λ_e / L_e	0,038	0,15	0,24	0,34
L_t (Å)	118	21	11,8	7,6
λ_t (Å)	9	6,35	5,65	5,15
λ_t / L_t	0,076	0,3	0,48	0,68
τ_e (10^{-14} sec)	20,8	2,6	1,32	0,8
τ_t (10^{-14} sec)	104	13	6,6	3,9

TABLEAU I

Libres parcours moyens, longueurs d'onde thermiques et temps de relaxation des électrons et des trous dans le tellure d'argent aux hautes températures et à l'état liquide.

- L_e : libre parcours moyen des électrons
- λ_e : longueur d'onde thermique des électrons
- τ_e : temps de relaxation des électrons
- L_t : libre parcours moyen des trous
- λ_t : longueur d'onde thermique des trous
- τ_t : temps de relaxation des trous.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 IOFFE A., REGEL A.R.
Progress in Semiconductors
1960, vol. 4, 239
- 2 GUBANOV A.I.
Quant. Elect. Theo. of Amorp. Cond. Consultants Bureau
1965
- 3 EPSTEIN A.S., FRITZSCHE H., LARK-HOROVITZ K.
1957, Phys. Rev. 107, 412
TIECHE Y.
Int. Conf. On the Phys. of Som. Exeter 1962
DANCY E.A.
Trans. Met. Soc. A.I.M.E.
1965, 233, 270
CUTLER M., MALLON C.E.,
Phys. Rev. 1966, 144, 642
ENDERBY J.E., WALSH L.
Phil. Mag. (G.b.)
1966, 14, 991
PERRON J.C.
Advances in Physics
1967, vol. 16, 64, 657
- 4,5 DONG N.V., TUNG P.N.
C.R. Acad. Sc. Paris
1966, 262, 63
1966, 262, 1347

- 6 SHOCKLEY W.
Electrons and holes in semiconductors, Princeton 1950
KITTEL C.
Introduction to solid state physics, Wiley and Sons 1955
ZIMAN
Electrons and phonons, Oxford Clarendon Press 1960
IOFFE A.
Physics of semicon. Infosearch Limited London 1960
- 7 SUCHET J.,
C.R. Acad. Sc. Paris 1962, 255, 1444
- 8 KANE E.O.
J. Phys. Chem. Solids 1957, 1, 249
- 9 HANSEN
Constitution of binary alloys Mc Graw Hill Book C° 1958
KRACEK F.C., KSANDA C.J., CABRI L.J.
Amer. Mineral. 1966, 51, p. 14
- 10 PAPARODITIS C.
J. Phys. 1962, 23, 411
- 11 GIBSON A.F.
Proc. Phys. Soc. London 1952, B.65, 278
- 12 SMITH R.A.
Physica 1954, 20, 910
- 13 PETRITZ R.L., SCANLON W.W.,
Phys. Rev. 1955, 97, 1620

- 14 FRENKEL Ya. I.
Kinetic theory of liquids, Dover Publ. Inc. 1955
- 15 BLYUM V.I., REGEL A.R.
Zh. Tekhn. Fiz. 1953, 23, 783
- 16 VERIE C., AYAS J.
Appl. Phys. Letters 1967, vol. 10, 9, 241
- 17 KANE E.O.
Phys. Rev. 1963, 131, 78
- 18 DONG N.V., LEMOING E.
Revue de physique appliquée 1968, 3, 61

Manuscrit reçu le 25 février 1969

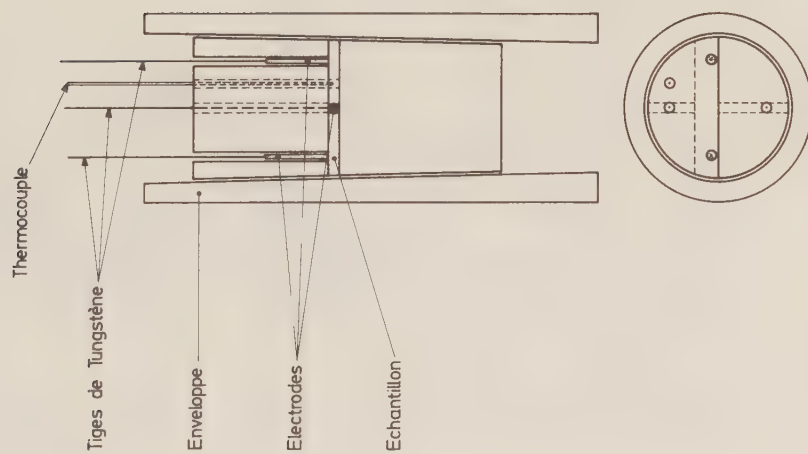


Fig.1 - Cellule de mesure de l'effet Hall aux hautes températures et à l'état liquide

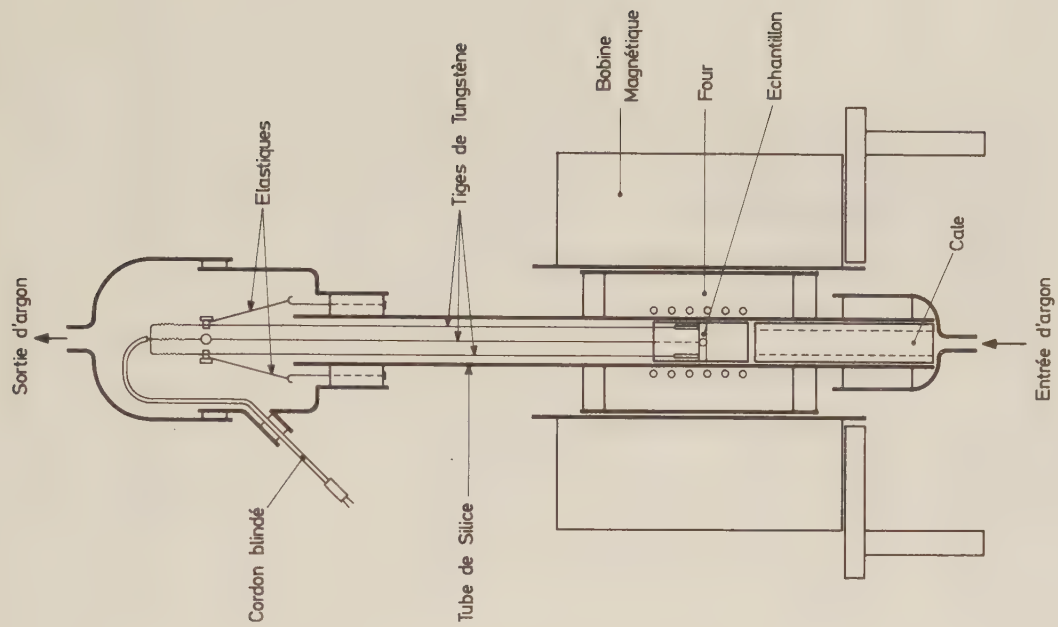


Fig.2 - Dispositif expérimental de mesure de l'effet Hall aux hautes températures et à l'état liquide en champ magnétique alternatif

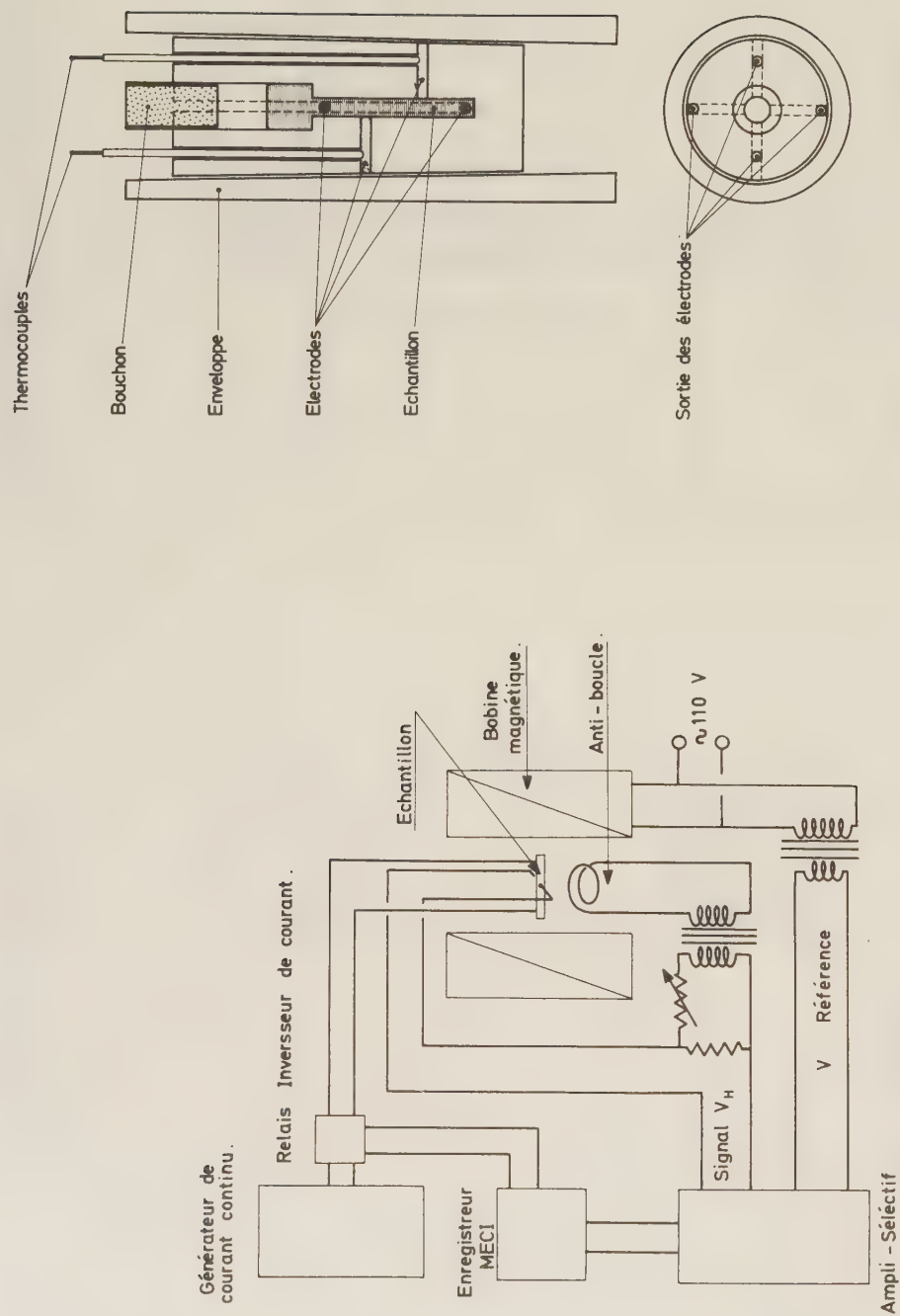


Fig. 3 - Schéma électrique de mesure de l'effet Hall en courant continu et en champ magnétique alternatif.

Fig. 4 - Cellule de mesure du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique aux hautes températures et à l'état liquide.

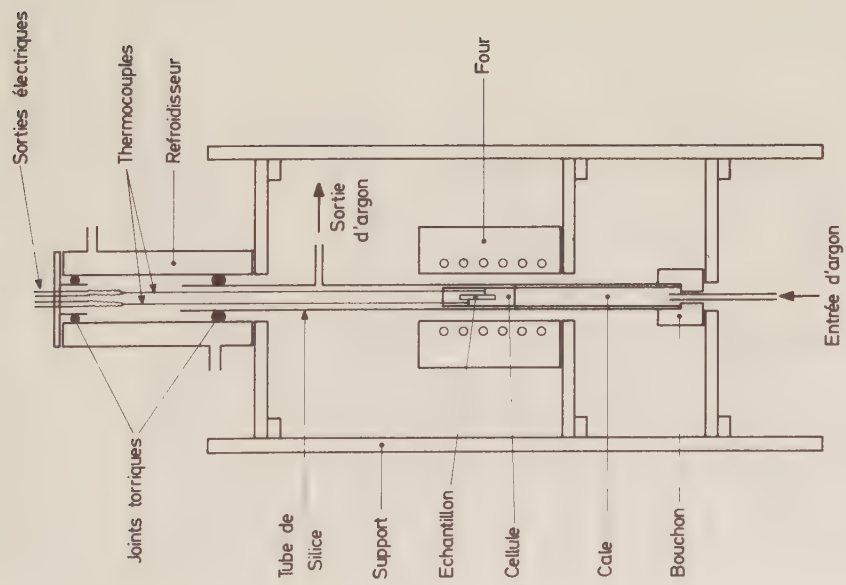


Fig 5 - Dispositif expérimental de mesure du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique en fonction de la température

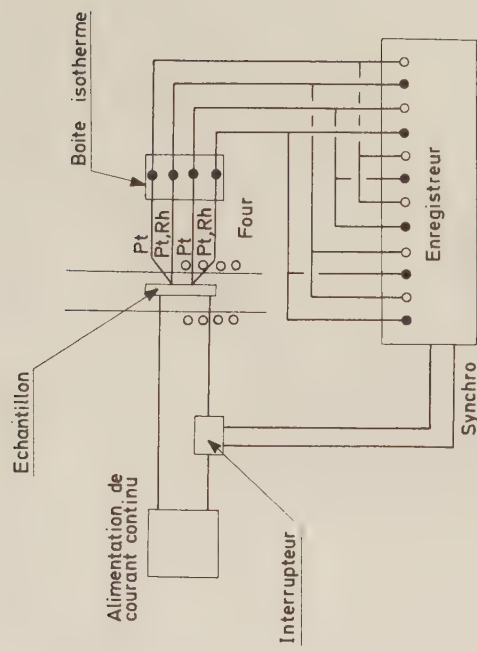


Fig 6 - Schéma électrique de mesure du pouvoir thermo-électrique et de la résistivité électrique en fonction de la température.

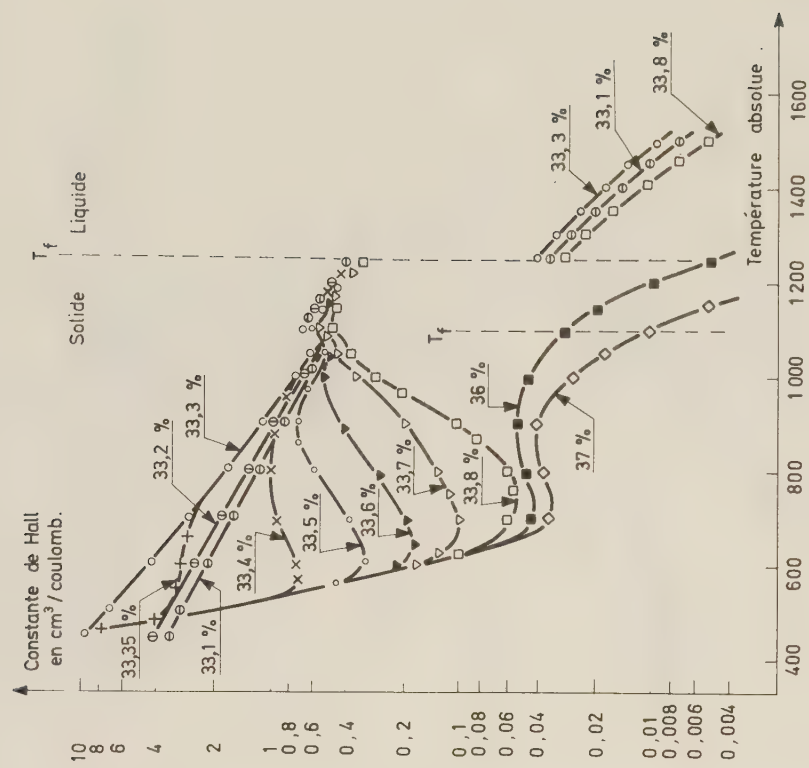


Fig. 8 - Constante de Hall dans les différents échantillons de Ag_2Te à l'état solide et à l'état liquide.

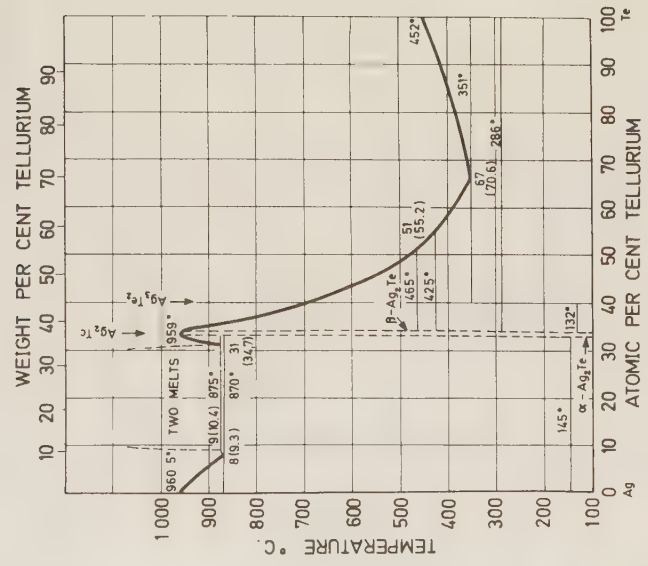


Fig. 7 - Diagramme de phases de Ag-Te (Hansen Constitution of binary alloys).

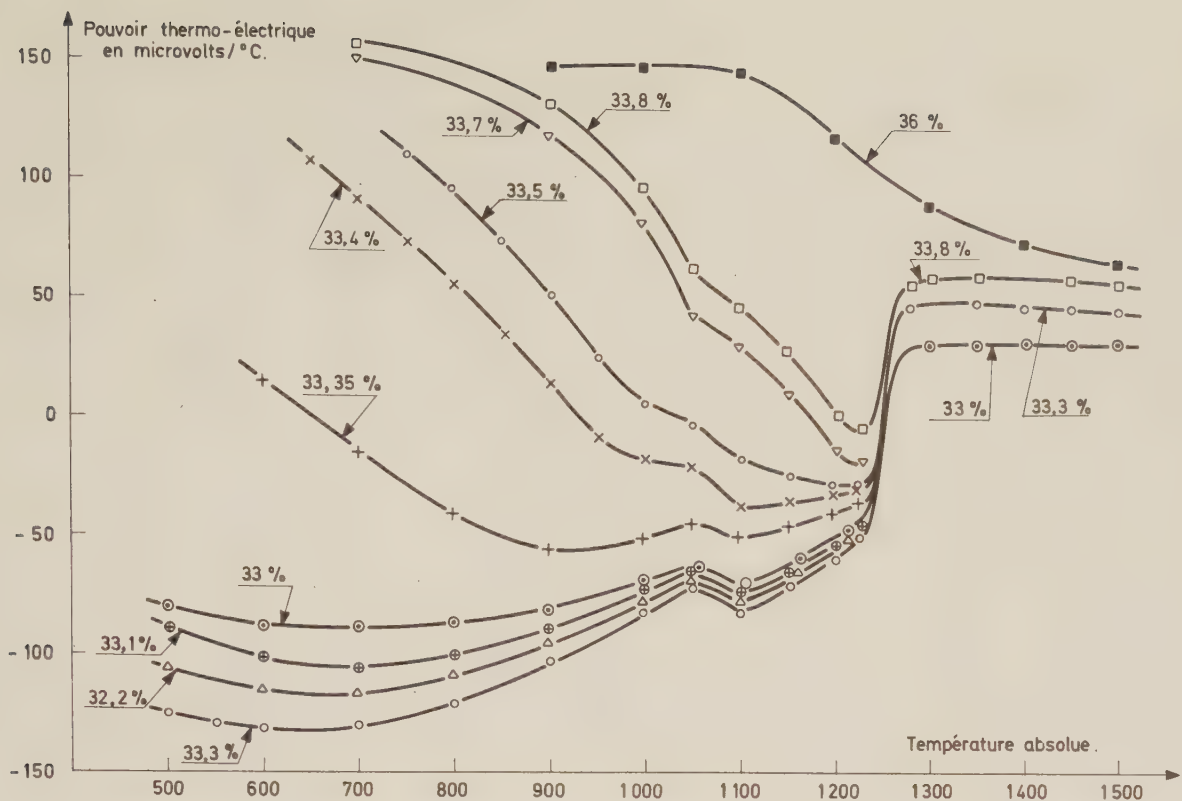


Fig. 9 - Pouvoir thermo-électrique dans les différents échantillons de Ag_2Te à l'état solide et à l'état liquide.

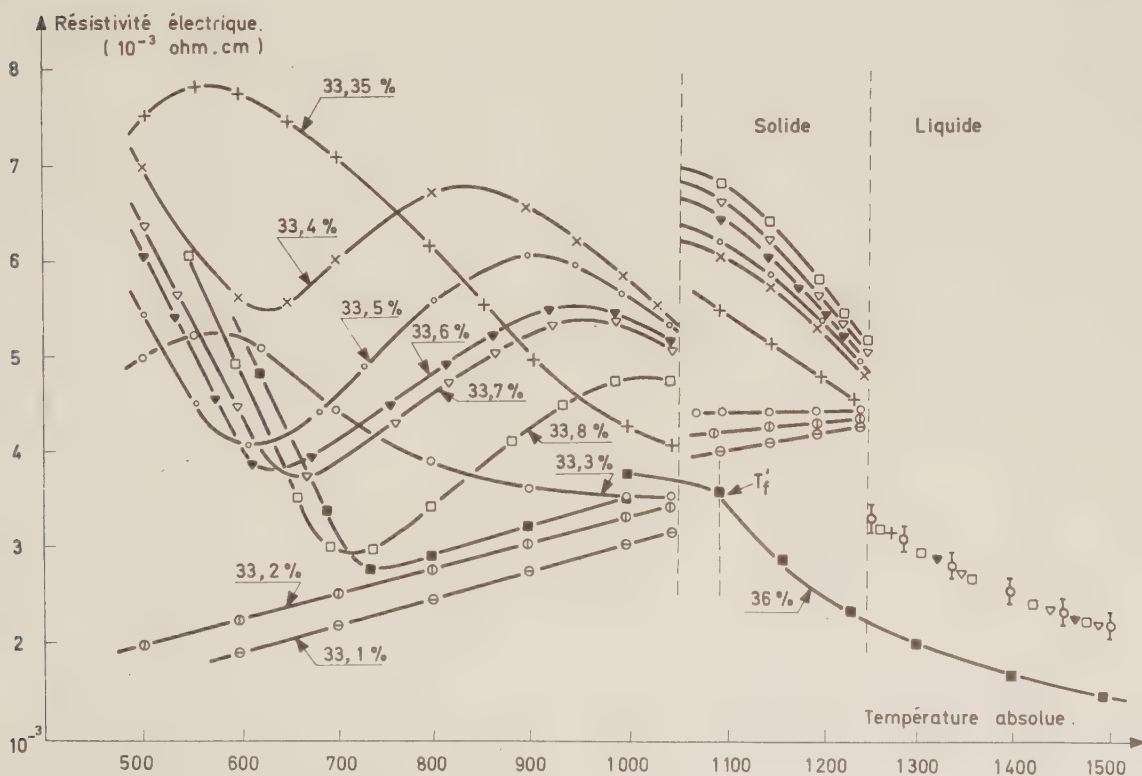


Fig. 10 - Résistivité électrique des différents échantillons de Ag_2Te à l'état solide et à l'état liquide.

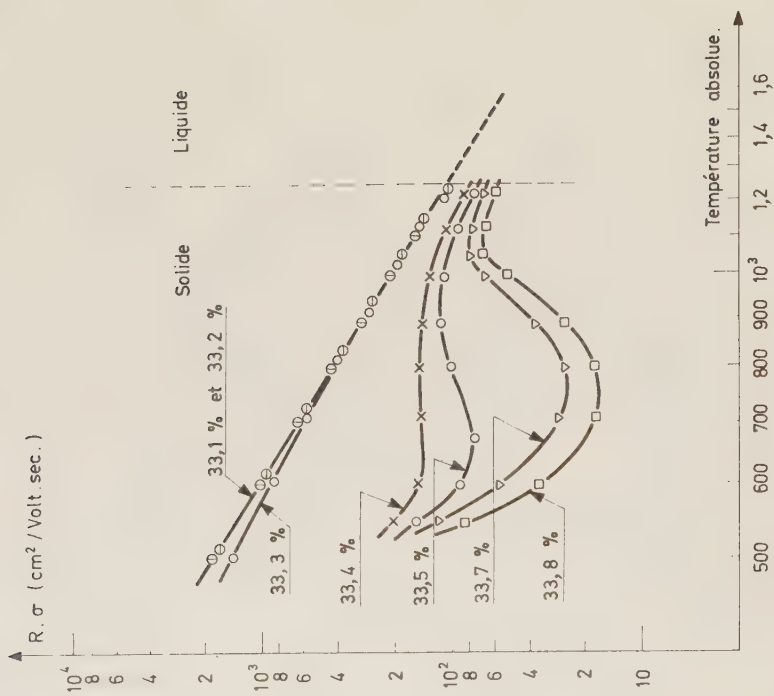


Fig. 11 - Valeurs expérimentales de $R \cdot \sigma$ des différents échantillons de Ag_2Te .

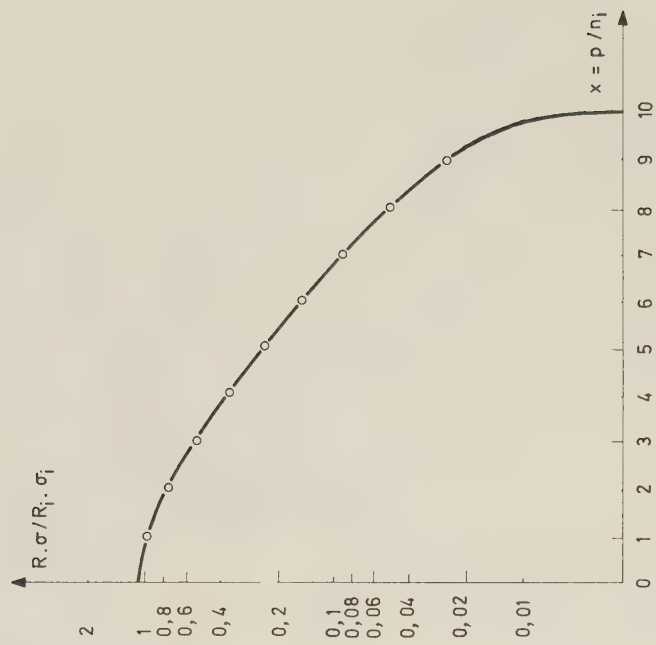


Fig. 12 - Courbe calculée de $R \cdot \sigma / R_i \cdot \sigma_i$ en fonction de x d'après la relation :

$$R \cdot \sigma / R_i \cdot \sigma_i = (b^2 - x^2) / (b - 1)(b + x^2)$$

avec $b = 10$

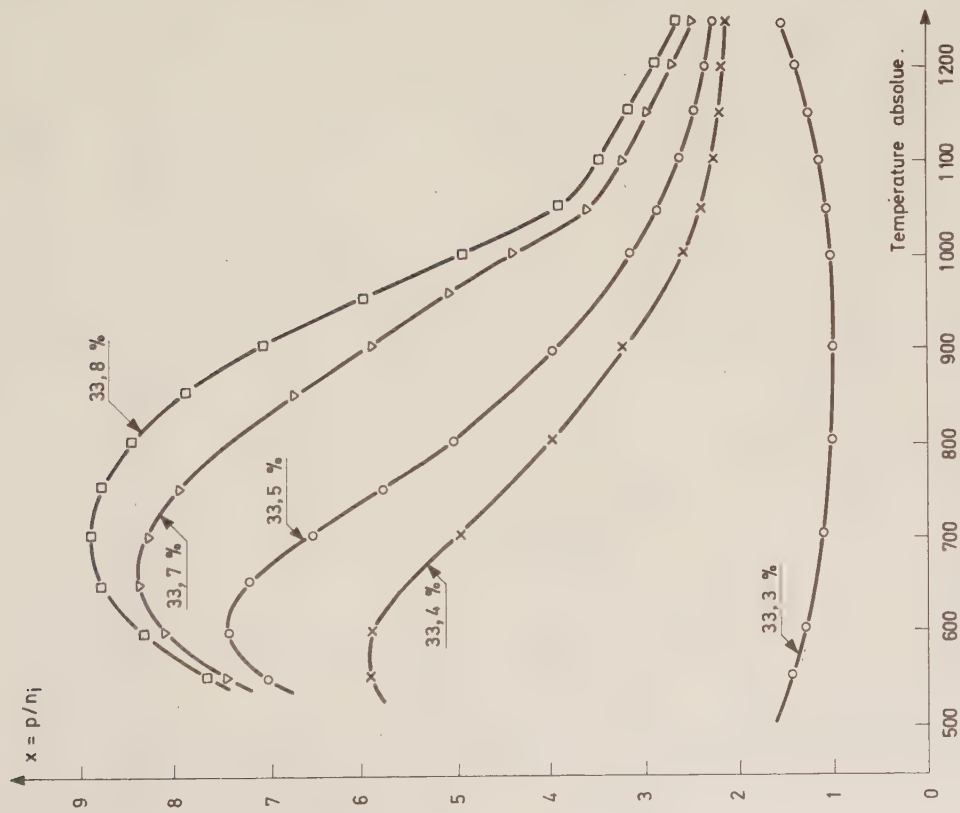


Fig. 13 - Valeurs de $x = p/n_i$ dans les différents échantillons de Ag_2Te .

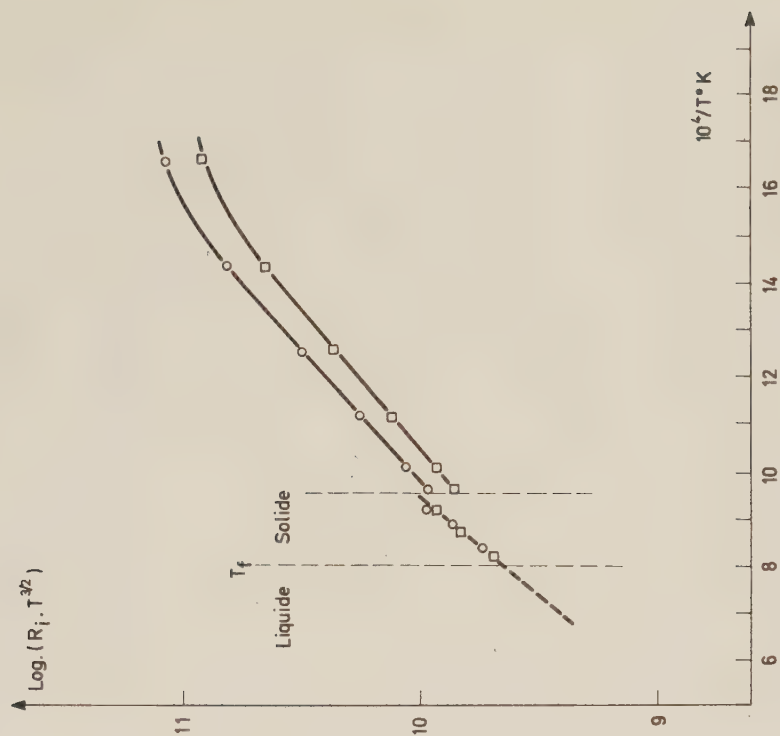


Fig. 14 - Détermination de la largeur de bande interdite.

$$\text{Log.}(R_i \cdot T^{3/2}) = E_g / 2kT + 7,2 + \text{Log.}(b-1)/(b+1) - 3/4 \text{ Log.}(m_n m_p)$$

avec $b = 10$

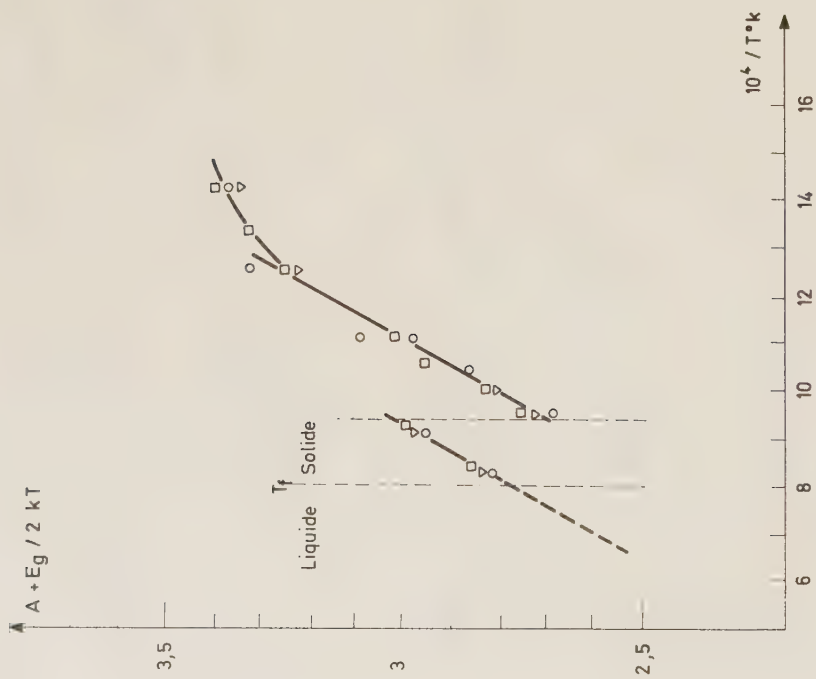


Fig. 15 - Détermination du facteur $A + E_g / 2 kT$ dans la formule du pouvoir thermo-électrique.

$$\alpha e/k = (x^2 - b) (A + E_g / 2 kT) / (x^2 + b) - \text{Log} . x + (3/4) \text{Log} \frac{m_p}{m_n}$$

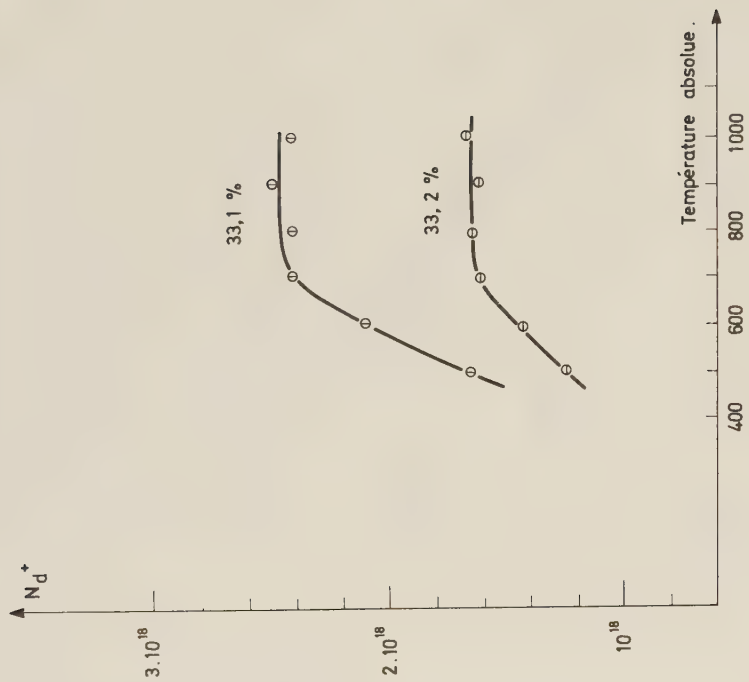


Fig. 16 - Concentration des centres donneurs ionisés dans les échantillons contenant un excès d'atomes d'argent.

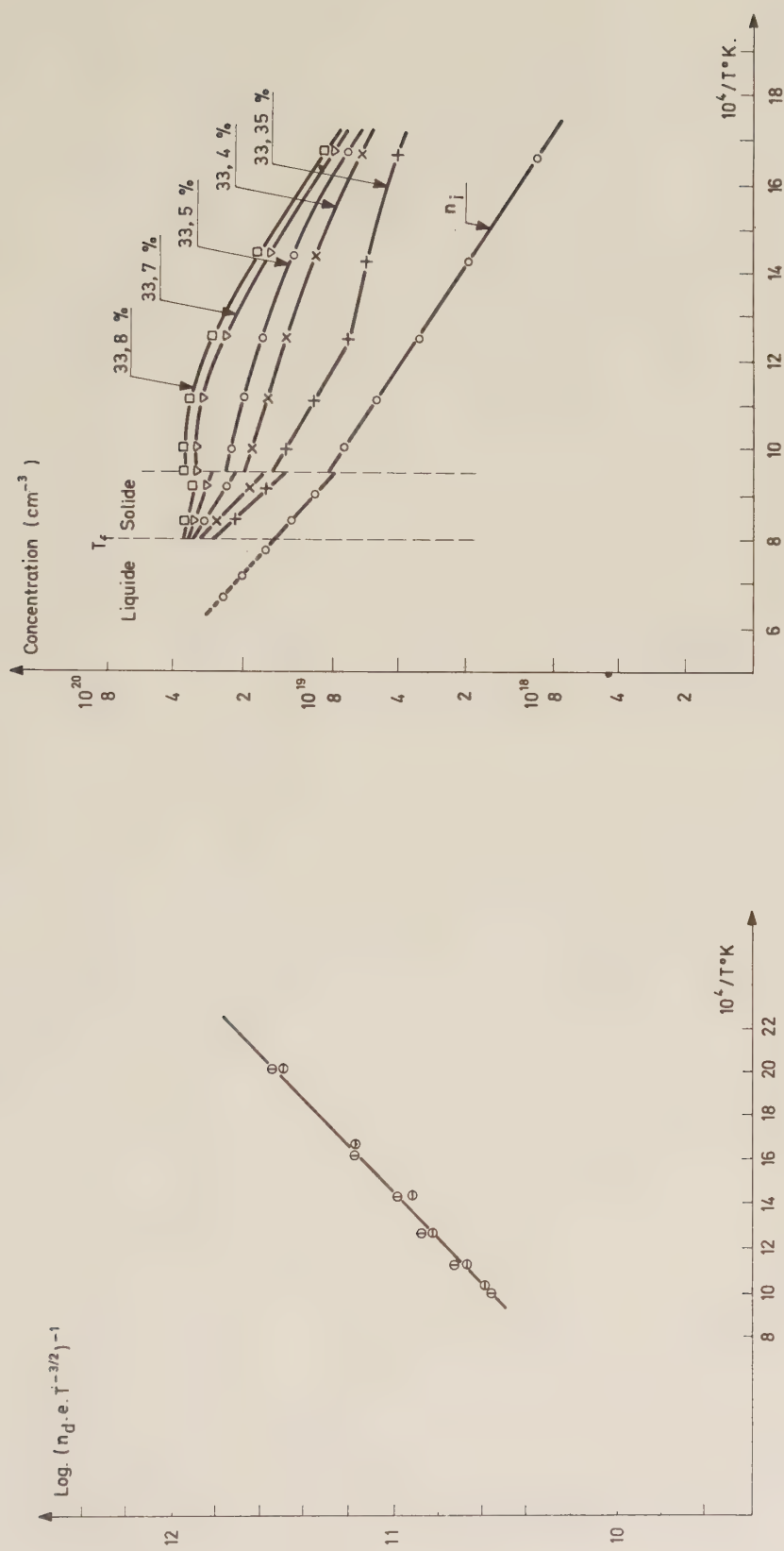


Fig. 17 - Détermination de l'énergie d'ionisation des atomes d'argent interstitiels dans Ag_2Te .

$$\text{Log} (n_D \cdot e^{-3/2})^{-1} = (E_g - E_D) / kT + 7,2 - 3/2 \log m_n$$

Fig. 18 - Concentration des trous dans les échantillons de Ag_2Te contenant un excès de Te.

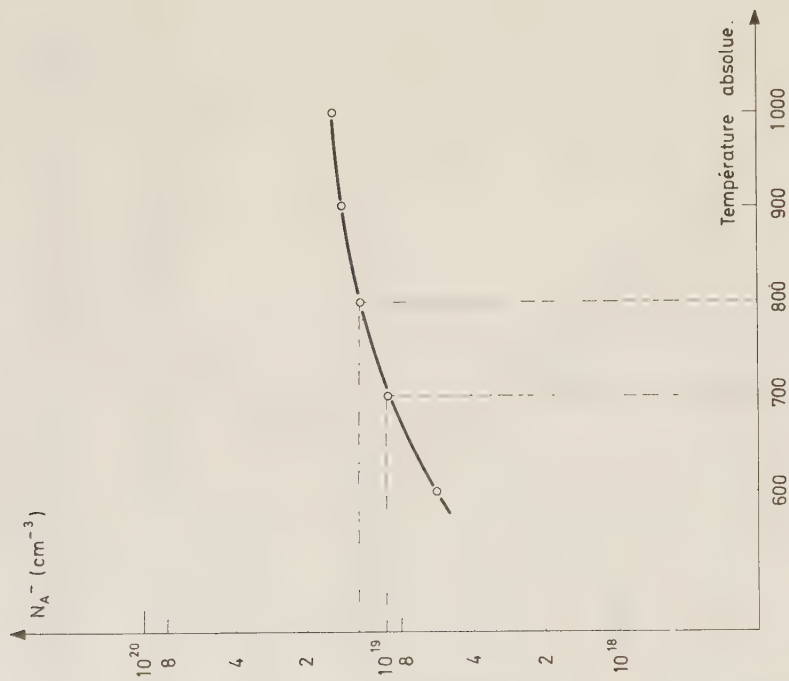


Fig. 19 - Concentration des défauts accepteurs ionisés dans le composé 33,4 % de tellure.

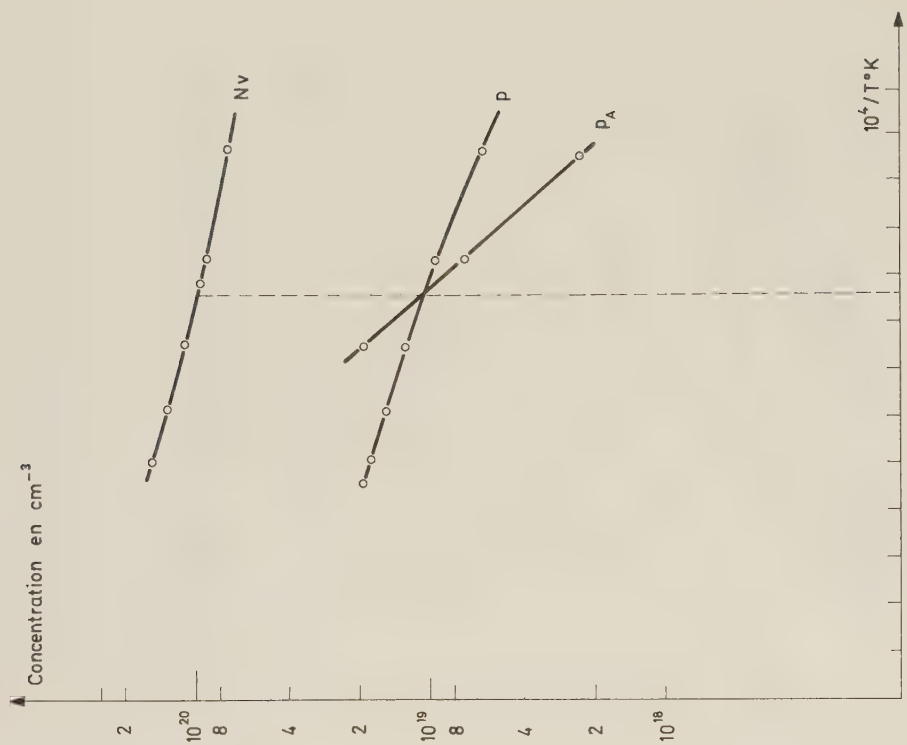


Fig. 20 - Détermination de l'énergie d'ionisation des défauts accepteurs dans le composé 33,4 % de tellure.

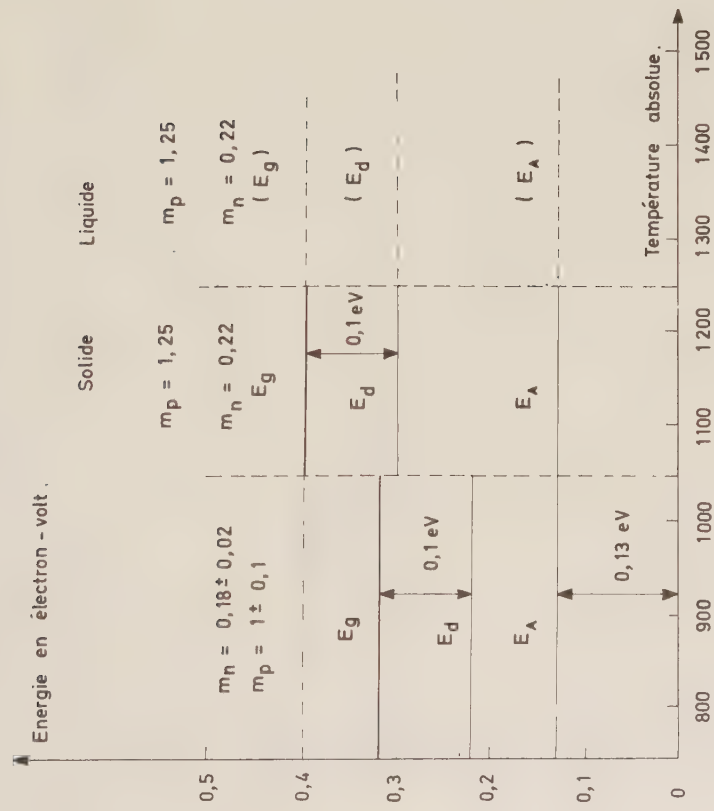


Fig. 21 – Schéma de bandes dans la tellure d'argent aux hautes températures et à l'état liquide (obtenu par extrapolation de l'état solide à l'état liquide.)

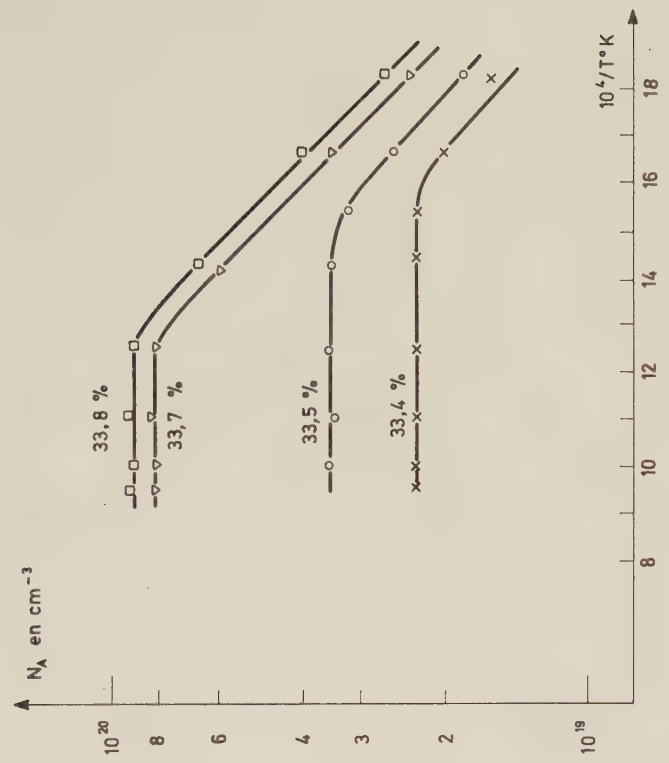


Fig. 22 – Concentration des défauts accepteurs d'origine chimique dans les échantillons de Ag_2Te contenant un excès d'atomes de tellure (les défauts accepteurs d'origine thermique sont exclus).

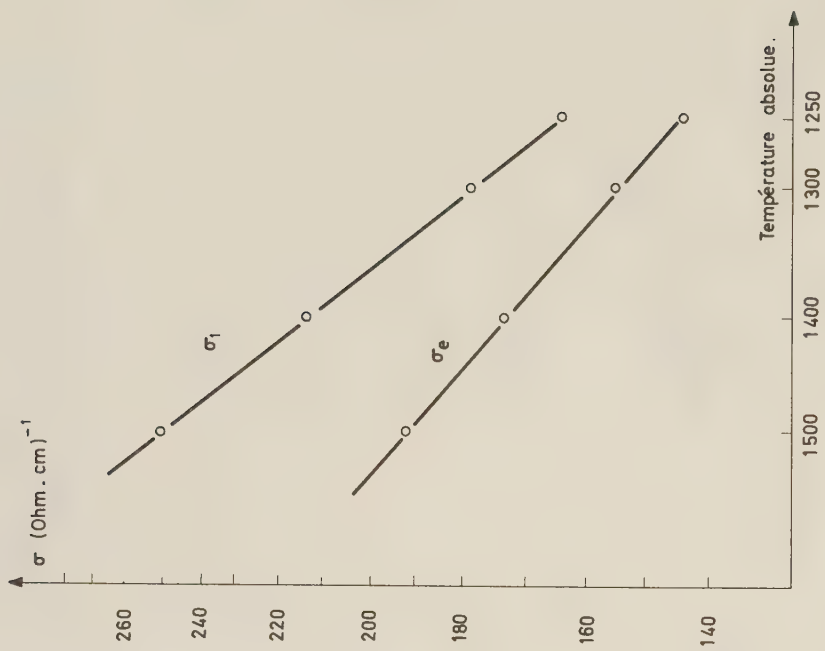


Fig. 24 - Conductivité électronique et conductivité ionique dans le tellure d'argent liquide.

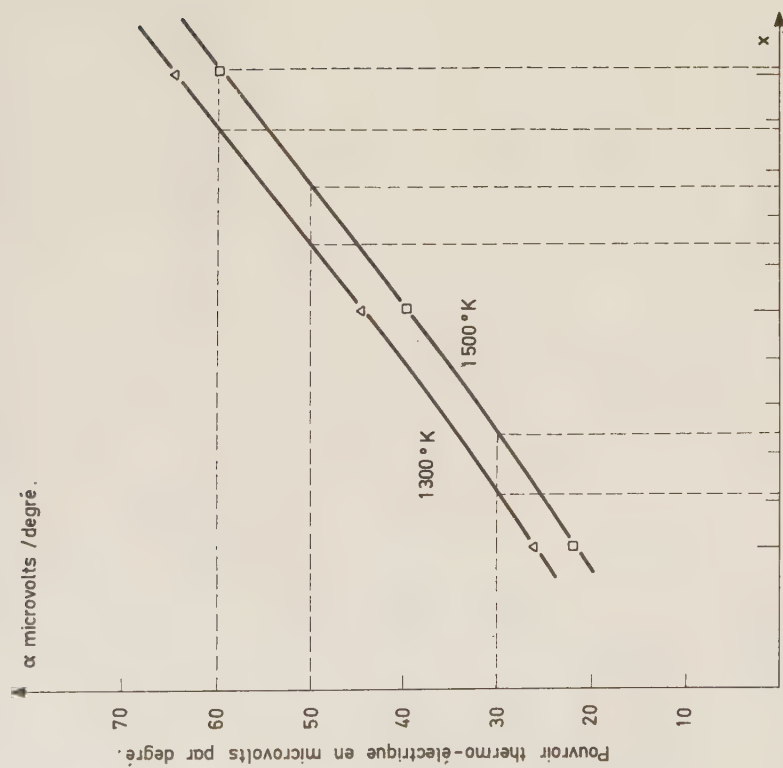


Fig. 23 - Pouvoir thermo-électrique total de Ag_2Te liquide calculé à partir des valeurs théoriques de α_e , σ_e et α_i et des valeurs expérimentales de σ_i .

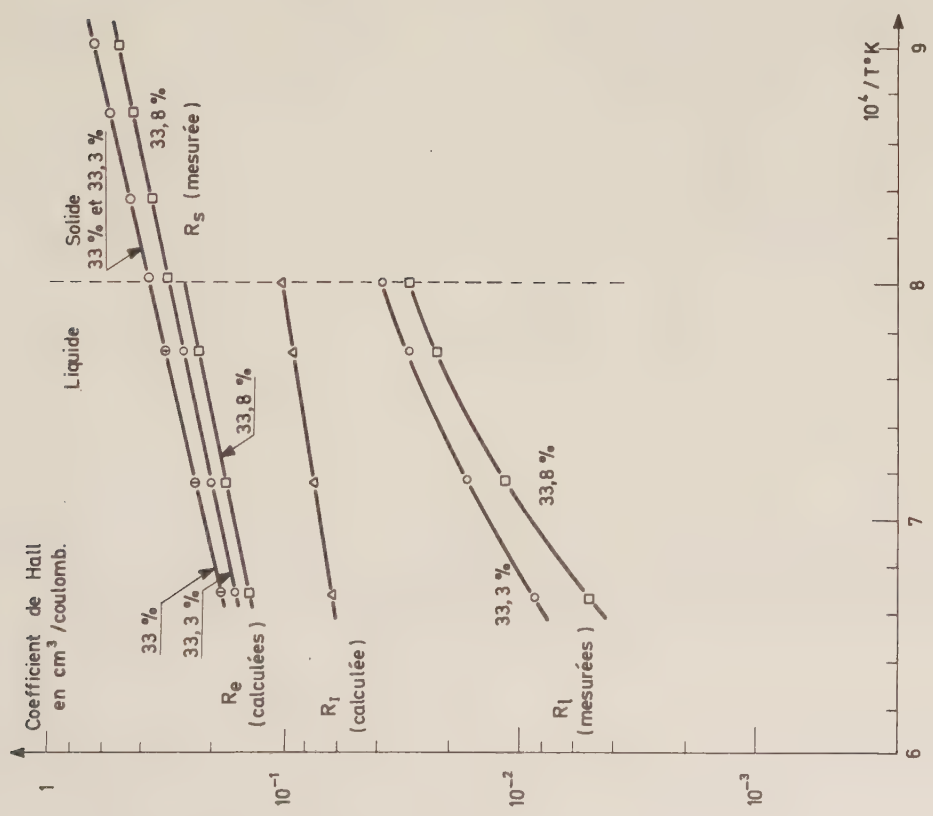


Fig. 25 - Constante de Hall électronique et constante de Hall ionique dans les échantillons de Ag_2Te de compositions 33 % - 33,3 % et 33,8 % de Te à l'état liquide.

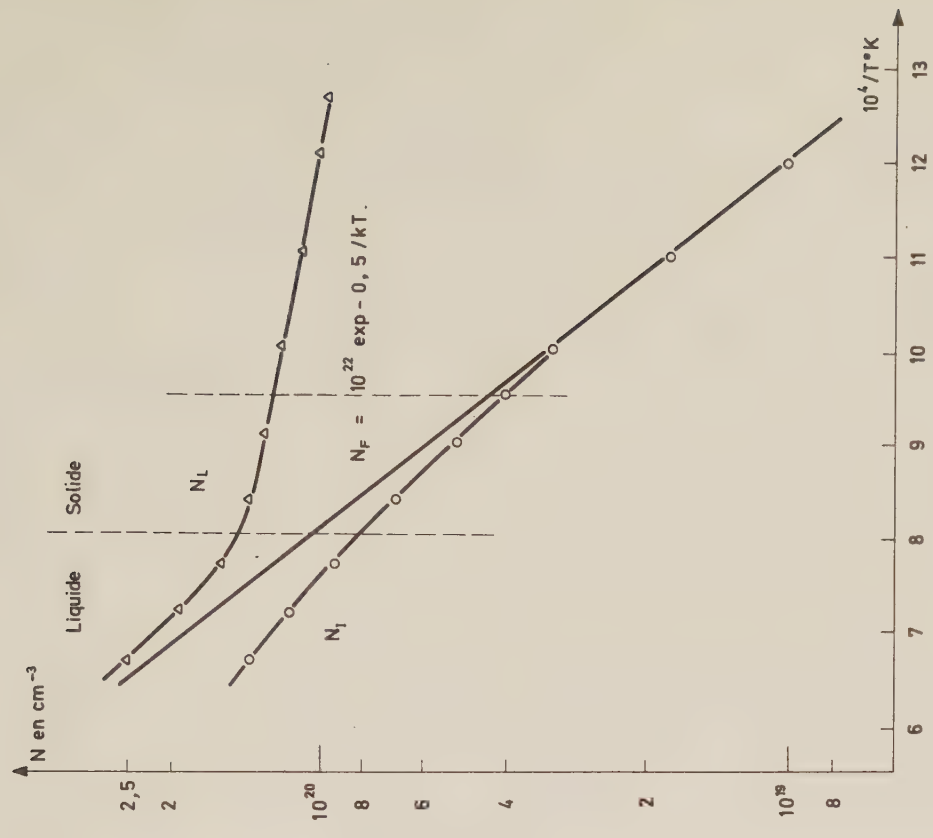


Fig. 26 - Concentrations des lacunes et des interstitiels d'argent dans l'échantillon de composition 33,8 % de Te , à l'état solide et à l'état liquide.

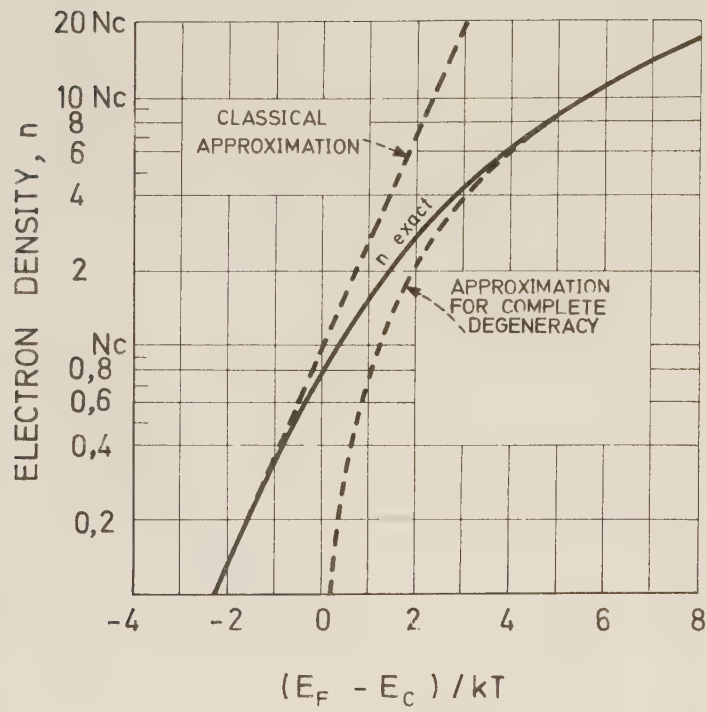


Fig. 27 - Figure extraite du livre Electrons and Holes in Semiconductors de Shokley. (Princeton, 1950).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

VU

LE PRESIDENT DU JURY

J FRIEDEL

VU ET APPROUVE

ORSAY, LE 2 DECEMBRE 1968

LE DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES

D'ORSAY

G. POITOU

VU

ET PERMIS D'IMPRIMER

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE

DE PARIS

Jean ROCHE

